N° d'ordre:

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE STRASBOURG

par

ÉLISE KOCHANSKI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Sujet de la Thèse

„ÉTUDE THÉORIQUE DE PROPRIÉTÉS MOLÉCULAIRES"

Soutenue le 15 octobre 1969 devant la Commission d'Examen

MM.	BYE	Président
	BERTHIER	Examinateurs
	LEHN	Examinateurs
Mme	PULLMAN	Membres invités
M.	VEILLARD	Membres invités

N° d'ordre :

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE STRASBOURG

par

ÉLISE KOCHANSKI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Sujet de la Thèse

„ÉTUDE THÉORIQUE DE PROPRIÉTÉS MOLÉCULAIRES"

Soutenue le 15 octobre 1969 devant la Commission d'Examen

MM.	BYE	Président
	BERTHIER LEHN	Examinateurs
Mme	PULLMAN	Membres invités
M.	VEILLARD	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT
Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF
C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET,
Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE,
P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE,
H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.
Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.
Professeurs :

H.J. MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique.

. PARROD	T.T.P.	Chimie
. WEY	T.T.P.	Chimie
me D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
. DAUNE	P.S.C.	Physique
.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
. DANIEL	T.	Physique expérimentale
. CHEVALLIER	T.	Physique
. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
. CARTIER	T.	Mathématiques
. REEB	T.	Topologie
. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
. WUCHER	P.S.C.	Physique
me BRINI M.	T.T.P.	Chimie
. BARO	P.S.C.	Physique
. DURANTON	T.T.P.	Botanique
. WEISS	T.T.P.	Chimie
. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
. LERAY	P.S.C.	Physique
.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
. SIESKIND	P.S.C.	Physique
. MONSONEGO	T.	Physique théorique
. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères ind.
.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
. WEILL	P.S.C.	Physique
.M. BLOCH	T.	Chimie
. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
. LUCAS	T.T.P.	Géologie
.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
. GLAESER	T.	Mathématiques
.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
. FOATA	P.S.C.	Mathématiques
. DANAN	P.S.C.	Physique
. FERNIQUE	P.S.C.	Mathématiques
. GAUTIER	P.S.C.	Physique
. SUTTER	P.S.C.	Physique électronique

rofesseurs associés :
. BANDERET (E.A.H.P.) - R. CLELAND (Physique) - G. REROLD (Chimie) -
. SAMPSON (Mathématiques).

aîtres de conférences :

me WINTER Chr.	Physique
.P. EBERHARDT	Minéralogie
me D. CAGNIANT	Chimie
. STREITH	Chimie
.M. LEHN	Chimie
l. ROBERT	Physique
r. LACROUTE	Biologie végétale

GIRARDIE ..... Biologie animale
GOUNOT ..... Botanique
DEHAND ..... Chimie minérale
PRADINES ..... Mathématiques
BECKER ..... Physique mathématique
KAROUBI ..... Mathématiques
MIGNOT ..... Mathématiques appliquées
GERARD ..... Mathématiques
ROUX ..... Botanique
VOLTZ ..... Physique théorique
MICHARD ..... Géologie
. GIRAUD ..... Mathématiques
BOULANGER ..... Chimie biologique
DACUNHA-CASTELLE ..... Mathématiques
. BRETAGNOLLE ..... Mathématiques
. RIEHL ..... Chimie
DELACHERIE ..... Mathématiques

Itres de Conférences associés :

AVANISSIAN (Mathématiques) - R. CAIROLI (Mathématiques) - E. DADE
athématiques) - H. GOLDWHITE (Chimie) - G. LETTA (Mathématiques) -
RINEHARDT (Mathématiques) - M. NIKOLIC (Physique corpusculaire)

crétaire général de la Faculté : G. SAINT-PE

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé tout au long de ce travail et j'aimerais aussi avoir su tirer profit de toutes les possibilités qui m'ont été offertes. Il a été extrêmement enrichissant pour moi, d'avoir pu travailler dans plusieurs laboratoires et chaque étape a été profondément marquée par l'influence des personnes qui m'ont aidée ou qui ont collaboré à mes travaux.

Monsieur BERTHIER, Directeur de Recherches au CNRS a guidé mes premiers pas dans la recherche et m'a apporté à tout instant une aide inestimable. Qu'il sache ici combien j'ai pu apprécier ses conseils et sa bienveillance.

J'exprime aussi ma vive gratitute à M. PULLMAN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a permis de faire une partie de cette thèse dans son laboratoire et à Mme PULLMAN, Directeur de Recherches au C.N.R.S. qui durant ce temps a dirigé mon travail.

J'adresse mes sincères remerciements à M. LEHN, Maître de Conférences à Strasbourg qui a dirigé la fin de cette thèse et dont les multiples connaissances scientifiques, transmises avec un enthousiasme inlassable, ont ouvert de nouveaux champs à ma curiosité.

Je remercie M. BYE, Professeur à Strasbourg, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie aussi Mme SERRE, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Jeunes-Filles, pour ses nombreux encouragements et l'aide précieuse que j'ai trouvée près d'elle en bien des circonstances.

Les discussions avec M. VEILLARD, Maître de Recherche au C.N.R.S. à Strasbourg, ont été très fructueuses et ses critiques sur la rédaction de ce travail m'ont permis de préciser ou d'éclaircir quelques points délicats.

L'amitié de mes camarades de laboratoire a joué un rôle important aussi; la recherche nous est apparu comme une oeuvre vivante et collective. J'ai eu le plaisir de travailler en collaboration avec A. DENIS et M. GILBERT ; B. MUNSCH s'est chargé à maintes reprises du passage des programmes à Paris ; les multiples échanges de vue et les séminaires avec J.P. MALRIEU, P. CLAVERIE et S. DINER m'ont énormément apporté.

La collaboration avec B. LEVY surtout a été particulièrement enrichissante sur bien des plans et fut peut-être déterminante quand à l'orientation de mon travail.

Je dois aussi exprimer tous les remerciements à Mr. P. PYYKKO (Université d'AARHUS, Danemark), J.L. CALAIS (Université d'Uppsala), J.F. HARRISON (Université d'Indiana, Bloomington) et H. BASCH (Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey) qui m'ont communiqué certains de leurs résultats pour me permettre de tester le programme de R.Q.N.

Et je n'oublie pas l'aide du personnel technique et administratif qu'ils trouvent ici mes remerciements.

SOMMAIRE

NTRODUCTION 1

Ière PARTIE : LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES L.C.A.O. S.C.F.MO 3

HAPITRE I : LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES L.C.A.O.-SCF-MO 3

I La Méthode 3

la méthode de champ self consistant 5

l'approximation LCAO 6

les orbitales moléculaires localisées 7

II Les orbitales de base de la méthode LCAO

a) choix du type d'orbitales atomiques 8

b) les orbitales de symétrie 10

c) choix de la base 10

III Calcul des Intégrales

a) les méthodes non-empiriques complètes (ab initio)..... 11

b) les méthodes semi empiriques de type S.C.F. (Pariser Parr π CNDO) ... 11

c) les approximations semi empiriques de type Hückel 15

IV La Corrélation électronique - les méthodes d'interaction de configurations

- les interactions de configurations tronquées 18

- les interactions de configurations par la méthode de la perturbation 19

- la méthode de double perturbation 22

V Les paramètres usuels définissant la structure électronique 23

Bibliographie 25

IIe PARTIE : APPLICATIONS

HAPITRE I : UTILISATION D'ORBITALES ATOMIQUES HARTREE-FOCK POUR LE CALCUL DE PROPRIETES MOLECULAIRES - ETATS DE VALENCE ET CONSTANTES DE COUPLAGE HYPERFIN 27

I : Introduction 27

II : La méthode de champ self consistant dans le cas des atomes 30

équation de Hartree Fock

résolution numérique des équations de Hartree-Fock

III : Calcul des constantes d'interaction hyperfine 33

1) la résonance paramagnétique électronique 33

2) l'interaction hyperfine électron noyau 34

- hamiltonien de spin..... 35

- interactions hyperfines isotrope et anisotrope 36

- détermination des paramètres théoriques Ao et Bo à l'aide de fonctions S.C.F. 37

IV : Résultats numériques 38
- carbone, azote, oxygène 38
- application au calcul du rapport d'hybridation et de l'angle d'hybridation dans NO_2 et CO_2^- 41
a) structure des molécules du type AB_2 en termes d'orbitales moléculaires..... 42
b) traitement du radical CO_2^- par Ovenall et Whiffen . 42
c) traitement de la molécule NO_2 par Atkins, Symons et Keen, et par Zeldes et Livington 45
d) résultats obtenus pour CO_2^- et NO_2 à partir de nos valeurs de ψ_o^2 et $\langle r^{-3} \rangle$ 47
Bibliographie 49

CHAPITRE II : CALCUL DANS L'APPROXIMATION DES ELECTRONS π DE L'INTERACTION DIPOLAIRE SPIN-SPIN POUR DES MOLECULES DANS L'ETAT TRIPLET 51
I : le phénomène physique et le formalisme 51
a) l'hamiltonien spin-spin 52
b) la fonction d'onde de l'état triplet et la matrice hamiltonienne spin-spin 53
c) l'hamiltonien de spin 55
d) Interaction dans un champ magnétique externe 55
II : Calcul des paramètres D et E de l'interaction dipolaire spin-spin 56
- calcul semi empirique des paramètres D et E 58
- calcul de D et E à partir de fonctions d'onde SCF, SCF CM et UHF .. 66
- appendice = influence sur D et E de certains paramètres de l'approximation Pariser-Parr 71
- calcul par double-perturbation de l'interaction dipolaire spin-spin dans les molécules
application aux états triplets d'hydrocarbures 75
Bibliographie 88

CHAPITRE III : UTILISATION D'UNE METHODE DE TYPE "HUCKEL GENERALISEE ITERATIVE" PRENANT EN COMPTE TOUS LES ELECTRONS DE VALENCE POUR L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE CERTAINES BASES PURIQUES ET PYRIMIDIQUES..... 89
- résultats obtenus par cette méthode 90
- comparaison avec d'autres approximations 98
Bibliographie 101

CHAPITRE IV : FONCTION D'ONDE NON EMPIRIQUE COMPLETE (AB INITIO) A PARTIR D'ORBITALES ATOMIQUES DE TYPE GAUSSIEN - APPLICATION : STRUCTURE ELECTRONIQUE DES PETITS CYCLES ET CALCUL DE CONSTANTES DE COUPLAGE QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE 102

A) Structure du cyclopropane, cyclopropène, diazirine 103
introduction 103
cyclopropane 108
cyclopropène 112
diazirine 115
tableaux numériques 129
shéma des densités électroniques 136
B) constantes de couplages quadripolaires 144
I) le phénomène physique et le formalisme 144
II) calcul théorique de $q\eta$ et e^2qQ 146
III) calcul des intégrales atomiques $\langle\chi_r O_p \chi_s\rangle$ 149
a) intégrales monocentriques 149
b) intégrales bicentriques 150
- calcul de $(S_N S_N)$ xi xi 151
- calcul des termes d'ordre supérieur par dérivation 151
- calcul des termes à partir d'un système d'axes locaux 153
- calcul de Fm (t) 161
IV) organisation du programme 162
V) résultats 165
1) Molécules hétérocycliques pentagonales 166
2) Etude de la liaison N=N diazinine et diamide 173
3) Azote bicoordonné dans des cycles à 6 atomes : pyridine et pyrazine . Comparaison avec la méthylène imine 176
4) influence des bases utilisées sur les constantes de couplage calculées 177
Bibliographie 190

INTRODUCTION

Ce travail présente un certain nombre de propriétés physico-chimiques moléculaires calculées à partir de fonctions d'onde obtenues par différentes approximations de la méthode MO-LCAO. Bien que les équations de Hartree-Fock, puis leur expression dans l'approximation LCAO décrite par Roothaan en 1951 permettaient, théoriquement, des calculs de fonctions d'onde approchées, les problèmes de calculs numériques ne les rendaient malheureusement utilisables, pour des molécules contenant un certain nombre d'atomes tels que le carbone, l'azote ou l'oxygène, qu'en imposant des approximations supplémentaires. Le raffinement des méthodes pour des molécules de ce genre a suivi pas à pas l'accroissement des possibilités offertes par les ordinateurs. Une des caractéristiques de l'état actuel de la chimie quantique est certainement son étroite dépendance vis à vis des moyens de calculs numériques disponibles.

Les différents chapitres de ce travail illustrent assez bien cette évolution : tout d'abord nous avons étudié des constantes de couplage hyperfin (spin électronique, spin nucléaire), en considérant que la contribution essentielle est due à l'atome central ce qui nous a permis de nous borner à calculer les fonctions d'onde atomiques. Les coefficients des orbitales de l'atome central dans l'orbitale moléculaire de l'électron découplé sont évalués à partir des données expérimentales.

Ensuite, nous avons utilisé des fonctions d'onde moléculaires calculées dans l'approximation des électrons π. Au sein de ce chapitre même, les méthodes elles-mêmes deviennent de plus en plus élaborées : méthode "naïve" de Hückel d'abord, puis approximation Pariser-Parr, enfin introduction de la corrélation électronique par différentes techniques d'Interaction de configurations.

Il est alors apparu que même dans le cas où les propriétés moléculaires sont dues essentiellement aux électrons π, la séparation des électrons σ et π peut conduire parfois à des inexactitudes. Le concept souvent admis d'une couche d'orbitales π occupées au dessus de la couche des orbitales σ parait être mis en défaut quand on utilise une méthode où l'on traite ensemble les électrons σ et π (ceci est fait ici à partir d'une méthode de type Hückel généralisée itérative).

Enfin les ordinateurs permettant ces dernières années l'utilisation de méthodes non-empiriques complètes le dernier chapitre est consacré à cette catégorie.

Le but de ce travail étant de calculer des observables à partir des fonctions d'onde obtenues par divers types d'approximations disponibles, se présente par conséquent sous un double aspect :

../..

- essai d'interprétation des propriétés physico-chimiques des molécules dans la mesure où la théorie le permet avec un minimum de certitudes : il est en effet parfois délicat de déterminer si les résultats obtenus sont dus aux hypothèses introduites (paramétrisation, modèle utilisé etc.) ou s'ils correspondent à une caractéristique intrinsèque de la molécule.

- test des fonctions d'onde calculées : la comparaison avec les résultats expérimentaux fournit une mesure de la valeur des calculs faits. C'est évidemment le critère le plus sûr que nous possédions. Et nous n'hésitons pas à nous montrer très sévère envers ce critère même : si une fonction d'onde fournit de bons résultats pour un certain nombre de propriétés, cela n'exclut jamais qu'elle puisse être mise en défaut lorsqu'on en calcule de nouvelles. Il est donc nécessaire de la vérifier sur le plus grand nombre possible d'observables.

Cette dernière considération nous conduit à parler d'une autre caractéristique de ce travail : son aspect collectif. Cette collaboration peut être simplement "complémentaire" (fonction d'onde et diverses propriétés calculées séparément par diverses personnes qui réunissent ensuite leurs résultats) mais elle peut être aussi "totale". Certains développements très long d'expressions analytiques et certains programmes ont entièrement été mis au point en équipes.

Par souci de cohérence, j'ai réuni dans le premier chapitre les différentes méthodes utilisées de façon à ce que l'on puisse s'y référer dans chacun des chapitres suivants. J'aurais pu, en tête de chaque chapitre, présenter respectivement la ou les méthodes employées, mais j'ai préféré une procédure plus globale qui fasse mieux ressortir le lien entre les méthodes et leur évolution de l'une à l'autre.

Lorsque les travaux présentés ont été faits en collaboration, j'ai précisé en tête de chacun des chapitres correspondants ma contribution personnelle.

Ière PARTIE

LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES LCAO-SCF-MO

(Méthode de champ self-consistant et approximation des orbitales moléculaires prises comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques)

CHAPITRE I - LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES LCAO-SCF-MO

(Méthode de champ self-consistant et approximation des orbitales moléculaires prises comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques).

I. La Méthode :

Considérons un système qui peut être représenté par une fonction Ψ et une énergie E satisfaisant à l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

Un des principaux buts de la chimie quantique consiste à trouver des solutions approchées de cette équation.

Pour un système comprenant un certain nombre d'électrons ν et de noyaux N, l'hamiltonien peut s'écrire, en absence de champ magnétique et dans le système d'unités atomiques :

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu}\left[-\frac{1}{2}\nabla^2(\nu) + \sum_{N}\frac{Z_N}{r_{N\nu}}\right] + \sum_{\mu<\nu}\frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{M<N}\frac{Z_M Z_N}{r_{MN}}$$

où les différents opérateurs représentent respectivement :

- $\nabla^2(\nu)$ = l'énergie cinétique de chaque électron
- $\frac{Z_N}{r_{N\nu}}$ = l'énergie potentielle d'attraction entre un noyau N de charge Z_N et un électron ν
- $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ = l'énergie potentielle de répulsion électronique entre les deux électrons μ et ν
- $\frac{Z_M Z_N}{r_{MN}}$ = l'énergie de répulsion des noyaux M et N entre eux.

Si nous nous plaçons dans le cas de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER (les noyaux sont considérés comme fixes) ce dernier terme est alors une constante qui n'intervient pas dans la détermination de la fonction d'onde électronique. En regroupant dans $H(\nu)$ tous les opérateurs monoélectroniques relatifs à l'électron ν on peut écrire :

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu} H(\nu) + \sum_{\mu<\nu} H'(\mu,\nu)$$

La fonction Ψ totale est une fonction polyélectronique, fonction de toutes les coordonnées de tous les électrons. Cette fonction ne se prêtant pas aux calculs, nous sommes amenés à faire une série d'approximations pour obtenir une forme approchée de Ψ.

Nous exposons ici la seule méthode utilisée dans ce travail, la Méthode des orbitales moléculaires.

La fonction $\Psi(x_1 y_1 z_1 \sigma_1 \ldots\ldots x_n y_n z_n \sigma_n)$ peut être remplacée par une

combinaison de fonctions $\Phi_K (x_1 y_1 z_1 \sigma_1 \ldots\ldots x_n y_n z_n \sigma_n)$ formant un ensemble orthonormé complet :

$$\Psi x_1 y_1 z_1 \sigma_1 \ldots\ldots x_n y_n z_n \sigma_n = \sum_{K=1} C_K \phi_K (x_1 y_1 z_1 \sigma_1 \ldots\ldots x_n y_n z_n \sigma_n).$$

Si la suite est infinie, ce développement est exact. Si la suite est limitée, le résultat sera approché.

Si les ϕ_K représentent des configurations électroniques de la molécule, on tient alors compte de l'interaction des configurations. Les coefficients C_K sont obtenus en minimisant l'énergie

$$E = \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi \, d\tau}{\int \Psi^* \Psi \, d\tau}$$ par rapport à ces coefficients

- approximation sur les ϕ_K : les orbitales moléculaires

On utilise des produits de fonctions d'onde monoélectroniques antisymétrisés qui satisfont par conséquent au principe d'exclusion de Pauli

$$\phi_K (x_1 y_1 z_1 \sigma_1 \ldots\ldots x_n y_n z_n \sigma_n) = \mathcal{A} \, \psi_1 (x_1 y_1 z_1 \sigma_1) \ \ldots\ \ \psi_n (x_n y_n z_n \sigma_n)$$

ce qui peut être mis sous la forme équivalente d'un déterminant de Slater :

$$\phi_K = \frac{1}{\sqrt{n\,!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \ldots\ldots \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \ldots\ldots \psi_2(n) \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) \ldots\ldots \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

Il y a autant d'orbitales moléculaires que d'électrons. Chaque orbitale moléculaire $\psi_i(x,y,z,\sigma)$ peut être décomposée en une fonction de spin et une fonction d'espace

$$\psi_i(x,y,z,\sigma) = \varphi_i(x,y,z)\alpha(\sigma) \qquad \text{pour un spin } 1/2$$
$$\psi_i(x,y,z,\sigma) = \varphi_i(x,y,z)\beta(\sigma) \qquad \text{pour un spin } -1/2$$

ψ_i est appelé spin-orbitale.

Une approximation usuelle est d'utiliser une même orbitale d'espace pour décrire 2 électrons, l'un de spin α, l'autre de spin β. Ceci nécessite alors n orbitales pour décrire 2n électrons. Le déterminant de Slater devient :

$$\phi_K = \frac{1}{\sqrt{(2n)\,!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \ldots\ldots \varphi_1(2n) \\ \bar{\varphi}_1(1) & \bar{\varphi}_1(2) \ldots\ldots \bar{\varphi}_1(2n) \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) \ldots\ldots \varphi_n(2n) \\ \bar{\varphi}_n(1) & \bar{\varphi}_n(2) \ldots\ldots \bar{\varphi}_n(2n) \end{vmatrix}$$

où φ_i correspondant au spin α et $\bar{\varphi}_i$ au spin β.

Nous sommes donc amenés à déterminer les orbitales φ_i permettant de constituer chaque déterminant ϕ_K. Nous allons montrer que l'on peut remplacer l'équation de Schrödinger polyélectronique par des équations monoélectroniques du même type

* La méthode de champ self-consistant :

Pour une fonction d'onde Ψ convenablement approchée par un seul déterminant ϕ_K nous cherchons des orbitales moléculaires telles que l'énergie totale E_K du déterminant ϕ_K est minimum.

Si nous avons n électrons occupant chacun une spin-orbitale, nous pouvons définir :

$$I_i = \int \psi_i^*(\nu)\, H(\nu)\, \psi_i(\nu)\, d\tau_\nu$$

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(\mu)\, \psi_j^*(\nu)\, \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\, \psi_i(\mu)\, \psi_j(\nu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \qquad \text{intégrales coulombiennes}$$

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(\mu)\, \psi_j^*(\nu)\, \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\, \psi_i(\nu)\, \psi_j(\mu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \qquad \text{intégrales d'échange}$$

$$E_K = \sum_{i=1}^{n} I_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n} J_{ij} - \sum_{i,j=1}^{n\,\prime} K_{ij}$$

Le signe prime indique que l'intégrale d'échange ne prend en compte que des électrons de même spin.

Dans la méthode de champ self-consistant, on cherche à vérifier les deux conditions suivantes :

1°) L'énergie E_K doit être minimum

2°) Les spin-orbitales doivent rester orthogonales

- pour vérifier la première condition on fait varier E par la forme des spin-orbitales

$$\delta E = \sum_{i=1}^{n} \delta I_i + \frac{1}{2}\left[\sum_{i,j=1}^{n} \delta I_{ij} - \sum_{i,j=1}^{n\,\prime} \delta K_{ij} \right] = 0$$

$$\delta I_i = \int \delta\psi_i^*(\nu) H(\nu) \psi_i(\nu)\, d\tau_\nu + \int \psi_i^*(\nu) H(\nu)\, \delta\psi_i(\nu) d\tau_\nu$$

$$\sum_{i,j=1}^{n} \delta J_{ij} = 2 \sum_{i,j=1}^{n} \left[\int \delta\psi_i^* J_j \psi_i d\tau + \int \psi_i^* J_j \delta\psi_i d\tau \right]$$

avec $J_i(\mu)\,\psi_j(\mu) = \left[\dfrac{\int \psi_i^*(\nu)\psi_i(\nu) d\tau_\nu}{r_{\mu\nu}} \right] \psi_j(\mu)$

$$\sum_{i,j=1}^{n\,\prime} \delta K_{ij} = 2 \sum_{i,j=1}^{n\,\prime} \left[\int \delta\psi_i^* K_j \psi_i d\tau + \int \psi_i^* K_j \delta\psi_i d\tau \right] \text{ avec}$$

avec $K_i(\mu)\,\psi_j(\mu) = \left[\dfrac{\int \psi_i^*(\nu)\psi_j(\nu) d\tau_\nu}{r_{\mu\nu}} \right] \psi_i(\mu)$

- la condition d'orthogonalité des ψ : $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$ devient

$$\int \delta\psi_i^* \psi_j d\tau + \int \psi_i^* \delta\psi_j d\tau = 0$$

On peut toujours multiplier cette dernière équation par des paramètres arbitraires e_{ij} (paramètre de Lagrange); Les deux conditions réunies donnent :

$$\delta E - \sum_{i,j=1}^{n} e_{ji} \int \delta\psi_i^* \psi_j d\tau - \sum_{i,j=1}^{n} e_{ji} \int \delta\psi_j \psi_i^* d\tau = 0$$

soit finalement la matrice des e_{ij} étant hermitique ($e_{ij} = e_{ji}^*$)

$$\boxed{\left[H + \sum_{j=1}^{n} J_j - \sum' K_j \right] \psi_i = \sum_{j=1}^{n}{}' \psi_j e_{ji}}$$

En outre on montre que

- deux spin-orbitales de spin différent sont orthogonales par le spin; donc $e_{ij} = 0$
- pour les spin orbitales de même spin, on peut faire une transformation unitaire qui élimine les paramètres de Lagrange non diagonaux.

Si ξ' est la matrice transformée de la matrice hermitique ξ des e_{ij} et U la matri de transformation :

$$\xi' = U^+ \xi U \quad \text{et} \quad \varphi' = \sum_{K=1}^{n} \psi_K U_{Ki}$$

De plus les opérateurs J_j et K_j étant invariants par rapport à cette transformation unitaire, la forme définitive des équations de Hartree Fock devient

$$\boxed{F \psi_i = e_i \psi_i} \qquad \text{avec } F = H + \sum_{j=1}^{n} \psi_j e_{ji}$$

Les e_i sont alors les valeurs propres correspondant aux vecteurs propres ψ_i de l'opérateur F.

Si nous utilisons l'hypothèse des systèmes à couches complètes, à une même fonction d'espace correspondent deux spin orbitales dont l'équation de Hartree Fock commune s'écrit $F\psi_i = e_i \psi_i$

* <u>L'approximation L.C.A.O. (linear combination of Atomics orbitals)</u> :

Les équations de Roothan pour des systèmes à couches complètes.

Une équation de Hartree Fock monoélectronique est une équation aux dérivées partielles dans un espace à 3 dimensions qu'on ne sait malheureusement pas résoudre. On fait donc une approximation mathématique: on la remplace par un systèm linéaire en faisant le développement en série

$$\psi_i(x,y,z,\sigma) = \sum_{p=1}^{m} c_{ip} \chi_p(x,y,z,\sigma)$$

Les orbitales χ_p peuvent être des orbitales atomiques. Ce choix est discuté dans le paragraphe suivant.

Les équations de Hartree Fock sont mises sous la forme :

$$\sum_{p,q=1}^{m} c_{ip}\, c_{iq} \left[I_{pq} + G_{pq} - S_{pq}\, e_i \right] = 0$$

avec $S_{pq} = \int \chi_p^*(\mu)\, \chi_q(\mu)\, d\tau_\mu$

$I_{pq} = \int \chi_p^*(\mu)\, H(\mu)\, \chi_q(\mu)\, d\tau_\mu$

$G_{pq} = \sum_{j=1}^{n} (2J_{j,pq} - K_{j,pq})$

avec $J_{j,pq} = \sum_{r,s=1}^{n} C_{jr}^*\, C_{js}(rs;pq)$ et $K_{j,pq} = \sum_{r,s=1}^{n} C_{jr}^*\, C_{js}(rq;ps)$

rs,pq = intégrale coulombienne
(rq,ps) = intégrale d'échange
} entre orbitales atomiques pqrs

Dans cette notation l'électron 1 est attribué aux deux premières orbitales atomiques écrites et l'électron 2 aux deux dernières soit

$(rs,pq) \equiv (r^*(1)\ s(1)\ p^*(2)\ q(2))$.

D'autres auteurs écrivent cette intégrale (rp,sq).

Ces équations étant vérifiées quelque soit p, pour que le système ait des solutions, il faut que [1]

$$\boxed{\det \left| L - Se \right| = 0} \qquad \text{avec } L_{pq} = I_{pq} + G_{pq}$$

Des équations analogues sont possibles lorsque l'on n'a pas la même fonction d'espace à deux fonctions de spin différentes [2-4].

En fait les termes L_{pq} contiennent en eux mêmes les coefficients que l'on veut déterminer. C'est pourquoi, le calcul se fait par interactions successives: on choisit un jeu de coefficients approchés grâce auquel on peut résoudre le système. On obtient ainsi un nouveau jeu de coefficients qui permet de recalculer le terme L_{pq}. On recommence cette opération jusqu'à ce que le jeu de coefficients servant à faire le calcul soit identique au jeu de coefficients résultant : c'est ce que veut traduire l'expression méthode de champ self-consistant.

* Les orbitales moléculaires localisées :

Les orbitales moléculaires obtenues par la méthode de SCF décrite, traduisent les propriétés de symétrie de la molécule; par suite, elles sont délocalisées entre tous les atomes constituant la molécule, or on peut construire un déterminant équivalent à Φ_K à partir d'autres orbitales moléculaires se déduisant des orbitales moléculaires SCF par une transformation unitaire arbitraire, puisque l'énergie E_K et

la densité électronique totale restent inchangées par une telle transformation. Des auteurs ont proposé divers critères pour des transformations qui fournissent des orbitales assez bien localisées sur les liaisons chimiques : RUEDENBERG et coll.[5] recombinent les orbitales entre elles de façon que l'état considéré reste inchangé et que la somme des intégrales de répulsion coulombiennes diagonales soit maximum :

$$d\left(\sum_i J_{ii}\right) = 0$$

Boys[6] les recombine de manière à minimiser l'expression

$$J = \sum_i \int \varphi_i^2(1)\,\varphi_i^2(2)\, r_{12}^2\, d\tau$$

ceci revient à maximiser la somme des carrés des distances entre les centroides de chaque orbitale.

II. Les orbitales de base de la méthode L.C.A.O.

Les orbitales moléculaires sont, dans la méthode LCAO, des combinaisons d'orbitales atomiques. Dans les cas où la molécule possède des éléments de symétrie, il peut être avantageux de construire des combinaisons de ces orbitales se transformant comme les vecteurs de base des différentes représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule : les orbitales de symétrie.

Choix des orbitales atomiques :

D'une façon générale les orbitales atomiques utilisées sont celles de l'atome libre. On a alors à faire un double choix :

- choix des types d'orbitales atomiques
- choix de la base[7].

a) choix du type d'orbitales atomiques :

- SCF Slater et combinaisons de Slater (double Zeta)

Pour les atomes libres les meilleures orbitales atomiques sont les orbitales SCF obtenues en résolvant les équations de Fock pour les atomes. Mais elles sont difficilement utilisables pour construire les orbitales moléculaires car elles sont obtenues par intégration numérique. Slater[8] a proposé une expression analytique simple dont la forme réelle est normalisée :

$$(n,l,m) = (2\zeta)^{n+1/2}\,\left[(2n)!\right]^{-1/2}\, r^{n-1}\, e^{-\zeta r}\, s_{l,m}(\theta,\phi)$$

où $s_{l,m}(\theta,\phi)$ sont des harmoniques sphériques réelles normalisées

$-l \leqslant m \leqslant l$

ζ est relié à la charge nucléaire effective par $\zeta = \frac{Z}{n}$

Une orbitale atomique SCF peut être représentée assez correctement par une combinaison de 2 ou 3 orbitales atomiques de type Slater (STO)[8].

Il est vraisemblable que les meilleures orbitales moléculaires ne sont pas obligatoirement obtenues par les orbitales atomiques les meilleures de l'atome libre. Mais une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type Slater peut là aussi conduire à des résultats satisfaisants.

- orbitales de type "gaussiennes"

Les orbitales de type "gaussiennes" sont utilisées dans des buts divers, soit comme intermédiaires pour représenter des orbitales de type Slater, soit comme orbitales de base pour des calculs SCF.

L'utilisation d'orbitales de type gaussiennes nécessite une plus grande base donc entraîne un plus grand nombre d'intégrales que dans le cas des orbitales de type Slater, mais en revanche le temps de calcul de chaque intégrale est considérablement plus court.

Les premières études systématiques sont dues à Mc Weeny[9] et Boys[10]. Puis certains auteurs les utilisèrent pour calculer des intégrales multicentriques [11,12]. SHAVITT et KARPLUS[13] les employèrent comme intermédiaires par l'intégrale de transformation

$$\exp(-\zeta r) = \frac{\zeta}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \alpha^{-3/2} \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha}\right) \exp(-\alpha r^2) d\alpha$$

Mc Weeny[14] s'en est servi pour approcher les orbitales de Slater par des combinaisons de gaussiennes

$$\psi_s = \sum_i C_i \chi_{gi}$$

L'exposant de la gaussienne se déduit de celui de la Slater par la relation

$$\zeta_{gi} = (n_s \zeta_s)^2 \alpha_i$$

où α_i et C_i sont déterminés la Méthode Variationnelle de Mc Weeny. Ils peuvent être également obtenus à partir de la Méthode des moindres carrés.

En 1965, HUZINAGA[15] utilise les gaussiennes pour approcher les orbitales atomiques de Hartree-Fock. Ce travail a servi de base à une multitude de calculs atomiques et moléculaires à partir d'orbitales atomiques du type

$$N(n_{\lambda p}, \zeta_{\lambda p})\, r^n \lambda^{p-1} \exp(-\zeta_{\lambda p} r^2)$$

Les orbitales de type "S" peuvent être développées en n'utilisant que des orbitales de type 1s, de même que celles de type "p" à partir d'orbitales 2p, celles du type "d" à partir des 3d etc...

b) Les orbitales de symétrie :

L'utilisation des orbitales de symétrie permet de transformer la matrice d'énergie E dont l'élément (i,j) est de la forme $\int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau$ en une matrice bloc diagonale de matrices E_λ [16,17].

Les combinaisons linéaires des orbitales atomiques forment un espace vectoriel V; une orbitale moléculaire φ est un élément de V. Les fonctions propres de la matrice $\int \varphi_i H \varphi_j d\tau$ forment une base orthonormale de cet espace V.

La théorie des représentations facilite la détermination de cette base $(\varphi_1, \varphi_2 \ldots\ldots \varphi_n)$. En effet, si G est le groupe de symétrie de la molécule, il permute les orbitales atomiques entre elles, il applique V sur lui-même et définit ainsi une représentation linéaire de G. Soient $W_1 \ldots W_h$ les différentes représentations irréductibles unitaires de G, on peut trouver une base $(V_1 \ldots V_n)$ de V faite de fonctions qui se transforment comme un vecteur de base de l'une des W.

Cette construction de $(V_1 \ldots V_n)$ se fait au moyen de projecteurs S_i V_i et V_j correspondent soit à différents vecteurs de la même base, soit à des représentations irréductibles différentes, on a :

$$\int V_i^* V_j \, d\tau = 0 \qquad \text{et} \qquad \int V_i^* H V_j \, d\tau = 0$$

En associant les V_i du même type, on obtient une décomposition de V en somme directe de sous espaces V_λ et la matrice d'énergie est mise sous la forme bloc diagonale.

Si de plus λ et μ correspondent à différents vecteurs de base de la même représentation W_α, nous avons $E_\lambda = E_\mu$. La dernière étape est la diagonalisation des E_λ.

Ces vecteurs $(V_1 \ldots\ldots V_n)$ sont appelés orbitales de symétrie. Les orbitales moléculaires sont des combinaisons des orbitales de symétrie.

c) Choix de la base

Le plus souvent, les orbitales atomiques utilisées sont celles de l'atome libre. En toute rigueur il faut réoptimiser les exposants dans la molécule et ceci d'autant plus que la base est plus petite. Actuellement, les divers types de base appartiennent à peu près aux catégories suivantes [7] :

- les "bases minimales" où l'on considère les orbitales atomiques correspondant aux orbitales occupées dans la configuration électronique de l'atome libre.
- les "bases étendues" où chaque orbitale atomique est représentée par plusieurs orbitales atomiques du même type
- les "bases étendues polarisées" où l'on introduit en outre des "orbitales de polarisation" correspondant à des orbitales non occupées dans l'atome libre.

- dans le cas de certaines méthodes semi-empiriques traitant des molécules planes conjuguées, on se limite souvent aux orbitales moléculaires construites à partir des seuls électrons π (antisymétriques par rapport au plan; ceux-ci sont supposés se mouvoir dans le champ du squelette σ (ou coeur) formé par l'ensemble des noyaux, des électrons internes et des électrons de valence constituant des liaisons σ entre les atomes dans la molécule. Dans certaines méthodes empiriques on considère à la fois les électrons π et σ correspondant aux orbitales de valence de l'atome libre.

III. Calcul des Intégrales :

Comme nous l'avons exposé dans la partie I, il y a un certain nombre de types d'intégrales atomiques à calculer pour obtenir les intégrales moléculaires.

Ce sont : $S_{pq} = \int \chi_p \chi_q \, d\tau$ avec $S_{pp}=1$

$$I_{pq} = \int \chi_p \, H(\nu) \chi_q \, d\tau$$

$$(pq,rs) = \int \frac{\chi_p^*(\mu)\chi_r^*(\nu)\chi_s(\nu)\chi_q(\mu)}{r_{\mu\nu}} \, d\tau_\mu d\tau_\nu$$

$$(ps,rq) = \int \frac{\chi_p^*(\mu)\chi_r^*(\nu)\chi_s(\mu)\chi_q(\nu)}{r_{\mu\nu}} \, d\tau_\mu d\tau_\nu$$

Selon la manière dont sont calculées ces intégrales, nous avons différentes catégories de méthodes :

a) les méthodes"non empiriques complètes"(ab initio)

Tous les électrons sont considérés. Souvent les orbitales atomiques non occupées dans la configuration fondamentale de l'atome libre sont en outre prises en compte comme "orbitales de polarisation" (la symétrie centrale des orbitales atomiques n'existant généralement plus dans la molécule).

Toutes les intégrales sont calculées de façon exactes à partir d'orbitales atomiques de type Slater ou de type gaussien.

Le deuxième cas seul sera envisagé dans ce travail.

b) les méthodes semi-empiriques de type S.C.F. :

Les bases sur lesquelles reposent ces méthodes font intervenir soit les seuls électrons π, soit les électrons de valence. Bien que seule la méthode se rapportant aux électrons π ait été utilisée dans le cours du travail, nous exposons les deux cas, la seconde étant une généralisation de la première.

Méthode de PARISER-PARR-POPLE pour les électrons π :

On considère par hypothèse, pour des molécules planes, que l'on peut séparer les électrons π antisymétriques par rapport au plan moléculaire des électrons σ

symétriques, par rapport à ce plan. Les orbitales moléculaires sont construites à partir des seules orbitales atomiques $2p_\pi$, la contribution des électrons σ et de la corrélation électronique étant en principe inclue dans les paramètres semi-empiriques utilisés pour représenter les termes de coeur et les intégrales biélectroniques.

En fait d'après les résultats numériques obtenus, il semble que ces paramètres semi-empiriques tiennent compte plutot des électrons σ que de la corrélation.

Les approximations simplificatrices de cette méthode sont les suivantes :

A) les électrons σ sont traités comme un coeur rigide dont le potentiel peut être inclu dans l'Hamiltonien

B) les intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques sont négligées. Les coefficients vérifient alors le système d'équations

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{r\nu} = E_r C_{r\mu}$$ où E_r est l'énergie associée à l'orbitale r et $F_{\mu\nu}$ est un élément de matrice de l'Hamiltonien de Hartree Fock entre les orbitales atomiques χ_μ et χ_ν.

Les intégrales de répulsion électroniques sont négligées, exceptées celles de la forme

$$\gamma_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^2(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\nu^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$ qui sont les plus importantes

Les intégrales monocentriques sont obtenues à partir de la relation de PARISER et PARR[19]

$$\gamma_{\mu\mu} = I_\mu - A_\mu$$

I_μ étant le potentiel d'ionisation et A_μ l'affinité électronique de l'atome μ.

Les auteurs ont déterminés des valeurs numériques de $\gamma_{\mu\nu}$ pour les hydrocarbures. Pour les grandes distances, $\gamma_{\mu\nu}$ est remplacé par l'énergie d'interaction de charges ponctuelles unités.

C) On suppose que l'attraction entre un électron d'un atome μ et le coeur σ d'un autre atome ν peut également être représenté par $\gamma_{\mu\nu}$, les effets de pénétration étant négligés.

D) Pour le paramètre de résonance

$$\beta_{\nu\mu} = \int \chi_\nu H_{coeur} \chi_\mu d\tau$$

pour des atomes voisins μ et ν, des valeurs empiriques ont été adoptées. Les autres $\beta_{\mu\nu}$ pour des atomes non voisins sont pris nuls.

Ces approximations ont été reprises par H. BERTHOD, C. GIESSNER-PRETTRE et A. PULLMAN[20] avec quelques améliorations. Les auteurs trouvent que les

corrections semi-empiriques permettant de tenir compte d'erreurs telles que celles dues à la corrélation, aux orbitales σ introduites dans le"coeur" etc... conduisent à des résultats acceptables. Cette dernière méthode a été utilisée dans le présent travail: En voici les idées principales[20]

" Les orbitales moléculaires des électrons π sont développés en combinaisons linéaires des orbitales atomiques $\varphi_i = \sum_r C_{ri} \lambda_r$

où λ sont des orbitales atomiques orthogonales obtenues à partir de la transformation classique de Landshoff-Löwdin. Les équations de Roothaan se transforment suivant les expressions

$$\sum_q (F_{pq} - \delta_{pq} \varepsilon_i) C_{qi}$$

$$F_{pq} = I_{pq} + G_{pq} \qquad I_{pq} = \int \lambda_p H^{coeur} \lambda_q \, d$$

$$G_{pp} = \sum_j \left[C_{jp}^2 (pp|pp) + \sum_{r \neq p} 2 C_{jr}^2 (pp|rr) \right]$$

$$G_{pq} = -\sum_j C_{jp} C_{jq} (pp|qq)$$

1) de même que précédemment les intégrales de répulsion électronique monocentriques sont évaluées à la relation

$$\gamma_p^0 = (pp|pp) = I_p - A_p$$

2) les intégrales bicentriques $\gamma_{pq} = (pp|qq)$ sont calculées à partir des orbitales de Slater pour toutes les paires p,q d'atomes non directement liés.
Pour celles des paires d'atomes liés, en vue de les réduire, l'exposant ζ est remplacé par un ζ' effectif égal à $\zeta/2$ environ.

En outre dans le cas d'exposants de valeur différente la relation

$\gamma_{CN} = 1/2 \, (\gamma_{CC} + \gamma_{NN})$ a été adoptée.

3) Les intégrales I_{pp} et I_{pq} sont également approximativement calculées

$$I_{pp} = \alpha_p = I_p - \sum_A (A|pp) - \sum_{q \neq p} (qq|pp)$$

Les deux premiers termes du membre de droite peuvent être remplacés par une valeur empirique U_p

Suivant une suggestion de KON[21] et d'après PARISER[22] qui constatent que l'intégrale de coeur non diagonale décroit quand la distance croît la relation $I_{pq} = \beta_{pq} = -\frac{K}{R_{pq}^6}$ a été adoptée.

La valeur des paramètres est indiquée dans le Tableau I.

Tableau I : Valeurs des intégrales

p	ζ	χ_p^0 (eV)	ζ'	K_{ep}	U_p (eV)
C	1.625	11.13	0.83	17.238	- 9.5
N	1.950	12.34	0.92	14.913	-11.8
NH	1.950	12.34	0.92	15.195	- 9.9
NH_2	1.950	12.34	0.92	11.579	- 8.9
O	2.275	15.23	1.135	8.573	-14.5

Des approximations un peu différentes et des valeurs des paramètres ont été également déterminées par d'autres auteurs [23-26]

La méthode CNDO (complète neglect of differential overlap) pour les électrons de valence :

Les approximations apportées dans ce traitement sont les suivantes[27]

approximation 1 : on suppose que les orbitales atomiques χ_μ forment une base orthonormée, c'est à dire que les intégrales de recouvrement $S_{\mu\nu}$ sont nulles sauf pour $\mu = \nu$ ($S_{\mu\mu}=1$)

Soit T la matrice rectangulaire des coefficients $C_{i\mu}$ définissant les orbitales moléculaires occupées à partir des orbitales atomiques. Cette matrice est orthogonale ; le produit TT^+ est idempotent. La condition d'orthonormalité des ψ_i devient $\sum_\mu e_{\mu i} C_{\mu j} = \delta_{ij}$

approximation 2 : toutes les intégrales biélectroniques qui dépendent du recouvrement des densités de charges des différentes orbitales de base sont négligées

C'est à dire que $(\mu\nu|\lambda\sigma) = 0$ sauf si $\mu = \nu$ et $\lambda = \sigma$

Les valeurs non nulles sont de la forme :

$$\gamma_{\lambda\mu} = (\lambda\lambda|\mu\mu)$$

Cette dernière approximation entraîne une non-invariance par rapport à une rotation du système de base.

Les auteurs ont proposé une variante de cette approximation : approximation 2A

Les intégrales précédentes sont négligées lorsque l'on considère des orbitales atomiques centrées sur des atomes différents $(\mu\nu|\lambda\sigma) = 0$

sauf si (μ et ν) et (λ et σ) appartiennent au même atome

(méthode NDDO-Neglect of Diatomic Differential overlap)

approximation 3 : Cette approximation est inutile si l'on utilise l'approximation 2A. On suppose que les $\gamma_{\mu\nu}$ dépendent seulement des atomes sur lesquels ils sont centrés et non du type d'orbitales $\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{AB}$

approximation 4 : Les intégrales $(\mu|V_B|\nu)$ représentant l'interaction de la distribution $\phi_\mu\phi_\nu$ (ϕ_μ et ϕ_ν appartenant au même atome A) avec le coeur de l'atome B sont nulles si $\mu \neq \nu$. De plus, si $\mu = \nu$ on prend la même valeur pour toutes les orbitales de valence sur un atome A

$$(\mu|V_B|\mu) = V_{AB}$$

cette intégrale correspond à $\beta_{\mu\nu}$ qui est estimée à l'aide de l'approximation 5.

approximation 5 : Les éléments non diagonaux de la matrice de coeur entre des orbitales atomiques sur des atomes différents sont estimés à partir de la formule

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta^\circ_{AB} \quad S_{\mu\nu}$$

où $S_{\mu\nu}$ est l'intégrale de recouvrement et β°_{AB} un paramètre qui dépend seulement de la nature des atomes A et B.

Pour que les calculs soient invariants par rapport à une rotation de la base atomique, le facteur de proportionalité entre $H_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ doit être le même pour toutes les orbitales atomiques sur 2 atomes donnés β°_{AB} ne peut alors plus dépendre que de la distance AB.

C) Les approximations semi-empiriques de type "Huckel"

Comme précédemment nous avons deux catégories d'approximations suivant qu'on considère les seuls électrons π ou tous les électrons de valence.

- La méthode Hückel :

La méthode de Hückel a été largement utilisée. C'est la forme la plus simple de la théorie des orbitales moléculaires. Elle a rendu des services très importants dans l'interprétation de certains phénomènes physico-chimiques.

Bien que les équations aient été dérivées initialement de façon différente (elles sont exposées dans de très nombreux traités [26,29]) elles se présentent sous une forme analogue à celles de la méthode SCF-LCAO :

1°) Seuls les électrons π sont pris en considération

2°) Les intégrales de recouvrement sont négligées $S_{rs} = \delta_{rs}$

3°) Les termes diagonaux de la matrice hamiltonien sont représentés par des valeurs numériques qui dépendent de l'atome

4°) Les termes non diagonaux sont supposés nuls lorsqu'il s'agit d'atomes non liés. Pour des atomes liés, l'intégrale de résonance β_{rs} est également paramétrisée.

Parmi les jeux de paramètres utilisés par divers auteurs, nous avons choisi pour notre travail ceux publiés dans l'ouvrage de B. PULLMAN et A. PULLMAN (

- Les méthodes "Hückel généralisées"

Le principe de la méthode de Hückel a été repris en l'étendant à tous les électrons de valence. Plusieurs auteurs ont proposés différentes sortes d'approximations pour estimer les termes diagonaux et non diagonaux de la matrice hamiltonienne.

Un des premiers travaux de ce type est dû à M. WOLFSBERG et L. HELMHOLZ[31]. Dans les équations de type $(H_{ij} - ES_{ij}) = 0$ les termes S_{ij} sont négligés lorsque $i \neq j$. Les indices i et j se rapportent aux orbitales moléculaires.

Il reste alors des termes H_{ii} et H_{ij} à déterminer. Pour H_{ii} les auteurs ont pris des valeurs empiriques très proches des potentiels d'ionisation de l'état de valence. Les H_{ij} sont estimés à partir de la formule :

$$H_{ij} = F_x G_{ij} (H_{ii} + H_{jj})/2$$

où G_{ij} dépend des intégrales de recouvrement atomiques S_{pq}

$F_\sigma = 1.67$ et $F_\pi = 2.00$

Mais les résultats conduisent à certains contradictions[32]. Ballhausen C.J. et Gray H.B.[33] ont proposé de calculer les H_{pq} par la formule

$$H_{pq} = -K S_{pq} (H_{pp} H_{qq})^{1/2}$$

En 1967, Yeranos et Hasman[34] ont envisagé de prendre la moyenne hamonique

$$H_{pq} = k S_{pq} \frac{H_{pp} H_{qq}}{(H_{pp}+H_{qq})1/2}$$

Les travaux de R. HOFFMANN[35] sur les hydrocarbures ont conduit à un nouvel engouement pour ce type de méthode. Après avoir essayé la formule un peu décevante $H_{ij} = K' S_{ij}$, il a utilisé avec succès :

$$H_{ij} = 1/2 K (H_{ii}+H_{jj}) S_{ij} \quad \text{avec } K=1.75$$

Bien d'autres auteurs encore ont utilisé ce genre d'approximation. Nous trouvons une liste dans un article de G. BERTHIER, Ph. MILLIE et A. VEILLARD[32], ainsi qu'une critique de la nature même des erreurs entraînées. Ils indiquent que ces

approximations, valables pour les éléments de la première période, ne le sont plus pour ceux des métaux de transition, en particulier pour les orbitales 3d.

Ils ont remplacé les termes diagonaux de la matrice hamiltonien par l'expression

$$H_{p1p1} = W_{p1} + \sum_{r1} q_{r1} \left(J_{p1r1} - 1/2\ K_{p1r1}\right)$$

où l'indice 1 se rapporte aux orbitales de l'atome P

$q_{r1} = \sum_i 2\ C_{ir1}^2$ la sommation étant faite sur les orbitales moléculaires occupées $\varphi_i = \sum_r C_{ir}\ \chi_r$

$$W_{p1} = \int \chi_{p1} \left(-1/2\ \nabla^2 + U_p\right) \chi_p d\tau$$

∇^2 représentant l'opérateur d'énergie cinétique et U_p le potentiel créé par le coeur de l'atome P.

Les termes non diagonaux sont estimés à partir de

$$H_{pq} = 1/2\ KS_{pq}\left(H_{pp}+H_{qq}\right)$$

K=1 pour χ_p et χ_q appartenant au même atome A

K=1 quand la distance entre les atomes A et B est grande

K=2,4 pour des atomes A et B liés.

Ces quelques exemples ont été exposés pour montrer la diversité des paramètres, utilisés dans ce type d'approximations. Dans le présent travail, nous avons employé les approximations developpées dans un article de A. DENIS et M. GILBERT[36] qui suivent assez étroitement celles de CARROLL et coll.[37] et de REIN et coll.[38]. En effet, les travaux de R. HOFFMAN ont été appliqués avec un certain succès aux problèmes d'analyse conformationnelle mais les propriétés liées aux coefficients des orbitales atomiques et à l'énergie des orbitales moléculaires individuelles sont moins encourageantes. C'est pourquoi d'autres approximations ont été envisagées, et l'on a cherché à améliorer par un processus itératif les charges obtenues.

Une méthode de calcul de type "Hückel étendue itérative" [36]:

Cette méthode a été mise au point pour les orbitales 1s(H) et 2s,2p(C,N,O)

Les éléments de matrice diagonaux $H_{\alpha\alpha}^{pp}$ sont pris égaux au potentiel d'ionisation de l'orbitale de valence (VOIP = valence orbital ionization potential)

$$H_{\alpha\alpha} = -VOIP_\alpha^p$$

Les éléments non diagonaux sont calculés à partir de la relation de CUSACHS[39]

$$H_{\alpha\beta}^{pq} = \left(2-|S_{\alpha\beta}^{pq}|\right) \frac{S_{\alpha\beta}^{pq}}{2} \left(H_{\alpha\alpha}^{pp} + H_{\beta\beta}^{qq}\right)$$

Cette expression combine un terme cinétique bicentrique variant comme $\left(S_{\alpha\beta}^{pq}\right)^2$ ainsi que l'a montré Ruedenberg[40], avec un terme de potentiel.

La relation de Cusachs L.C. et Reynolds [41] entre le potentiel d'ionisation de l'orbitale de valence et la charge atomique q_α a servi à établir le processus d'iteraction

$$VOIP_\alpha^\beta = A_\alpha^p + B_\alpha q_\alpha$$

Les constantes A et B sont fournies par Cusachs et Reynold. La relation reliant les éléments de matrice diagonaux H_α^p de l'itération n à ceux de l'itération n-1 est

$$(n)_{H_{\alpha\alpha}^{PP}} = (n-1)_{H_{\alpha\alpha}^{PP}} (1-\lambda) + \lambda \left((o)_{H_{\alpha\alpha}^{PP}} - B_\alpha (n-1)_{q_\alpha} \right)$$

La valeur prise pour le paramètre d'amortissement λ est 0.1 comme dans le travail de CAROLL et coll.[37]

IV. La corrélation électronique. Les méthodes d'interaction de configurations.

Nous avons vu dans l'exposé de la méthode que l'on pourrait remplacer la fonction totale d'un système par un développement à partir d'un ensemble orthonormé et complet de déterminants de Slater ϕ_K

$$\Psi = \sum_K C_K \phi_K$$

Ceci équivaut alors à diagonaliser l'hamiltonien exact dans la base des déterminants ϕ_K. On pourrait obtenir une solution rigoureuse en utilisant tous les ϕ_K que l'on peut construire à partir d'un jeu complet d'orbitales moléculaires. Par exemple, pour un système à n électrons, l'une des méthodes précédemment décrites peut nous fournir un ensemble de m orbitales (occupées et virtuelles) de l'état fondamental à partir desquelles nous pouvons bâtir tous les états mono, di, tri, n-exités nécessair

Les C_K sont déterminés par la méthode de variation habituelle, en minimisant l'énergie

$$E = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi \, d\tau$$

Mais cette technique, dite d'Interaction de configurations conduit à construire puis diagonaliser une matrice de si grandes dimensions qu'elle est en général inutilisable: c'est pourquoi l'on est conduit à faire un choix parmi les états à utiliser.

- Les interactions de configurations tronquées :

Un certain nombre de calculs avec Interaction de configuration se sont bornés à ne considérer que des états dont l'énergie est inférieure à une certaine valeur arbitraire. Or ce choix conduit généralement à faire intervenir un grand nombre d'états monoexcités alors que des calculs plus complets montrent que ces derniers sont plus importants dans la contribution à l'interaction de configuration avec l'état fondamental SCF (théorème de Brillonin[42]).

D'autres auteurs font intervenir tous les états mono- ou tous les états mono- et diexcités.

Le même problème se pose lorsque l'on considère non plus l'état fondamental mais un état excité. Lorsque l'on étudie par exemple le premier état monoexcité par rapport à l'état fondamental; on peut soit construire un déterminant à partir des orbitales moléculaires obtenues par un calcul de type "couches incomplètes" avec contrainte de spin ("SCF spen-shell theory de Roothaan" (4), soit faire l'approximation que la première orbitale virtuelle obtenue dans un calcul à couches complètes pour l'état fondamental représente convenablement une orbitale simplement occupée dans l'état excité. Les deux électrons non appariés sont dans ce dernier cas placés respectivement sur la dernière orbitale occupée et la première orbitale virtuelle obtenues pour l'état fondamental. L'interaction peut alors se faire suivant différentes manières; on peut considérer les états excités (mono et di) par rapport soit à l'état fondamental, soit au premier état excité représenté par le déterminant Ψ_1 construit sur les orbitales moléculaires décrites ci-dessous.

Dans le présent travail, les deux dernières possibilités ont été utilisées dans une application sur l'interaction dipolaire spin-spin électronique dans les molécules.

1°) Les calculs ont été faits à partir de fonctions d'onde obtenues par H. Berthod, C. Giessner-Prettre et A. Pullman (43) où tous les états monoexcités par rapport à l'état fondamental sont pris en compte, suivant la méthode de variation habituelle.

2°) On a également considéré les états mono et diexcités par rapport à l'état triplet le plus bas utilisant la méthode de double perturbation.

- L'interaction de configurations par la méthode de la perturbation :

Nous avons vu que la fonction Ψ totale d'un système peut être représentée par la combinaison des fonctions ϕ_K d'un ensemble de déterminants orthonormés.

$\Psi = \sum_{K=0}^{n} d_K \phi_K$ où l'indice zéro correspond à l'état fondamental.

Si l'on connait une fonction ϕ_0 représentant une assez bonne approximation de la fonction Ψ totale du système, on peut la considérer comme fonction propre d'un hamiltonien non perturbé H_0 relié à l'Hamiltonien exact par la relation

$H = H_0 + \lambda V$, λV étant un opérateur de perturbation.

L'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ devient $(H_0+\lambda V)\Psi = E\Psi$ avec $H_0\phi_0 = \varepsilon \phi_0$

En application de ce principe on pourra donc choisir par exemple

$$H = H^{SCF} + V_{corrélation} \qquad (\text{avec } \lambda = 1)$$

où $V_{corrélation}$ représente le potentiel de répulsion vrai des électrons entre eux

$$\left(\sum_{\mu\ \nu} e^2/r_{\mu\nu}\right)$$

L'hypothèse de base de la théorie de Rayleigh-Schrödinger est que Ψ et E peuvent être développés en puissance de λ

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi^{(n)} \qquad \text{et } E = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \mathcal{E}^{(n)}$$

généralement, on peut poser $\lambda=1$ sans altérer la généralité du problème.

Si nous considérons des états non dégénérés, les équations de perturbation sont (50)

$$\begin{cases} \text{ordre zéro} & (H_0 - \mathcal{E})\Psi^0 = 0 & \text{(I)} \\ \text{1er ordre} & (H_0 - \mathcal{E})\Psi^1 + (V - \mathcal{E}^1)\Psi^0 = 0 & \text{(II)} \\ \vdots & & \\ n^{\text{ème}} \text{ ordre} & (H_0 - \mathcal{E})\Psi^n + (V - \mathcal{E}^1)\Psi^{n-1} + \ldots - \mathcal{E}^n\Psi^0 = 0 & \text{(III)} \end{cases}$$

avec la condition $\langle \Psi^i | \Psi^j \rangle = \delta_{ij}$ et $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

En multipliant ces équations par Ψ^0 on obtient les énergies

$$\mathcal{E}^1 = \langle \Psi^0 | V | \Psi^0 \rangle$$

$$\mathcal{E}^2 = \langle \Psi^0 | V - \mathcal{E}^1 | \Psi^1 \rangle$$

$$\mathcal{E}^n = \langle \Psi^0 | V - \mathcal{E}^1 | \Psi^{n-1} \rangle - \sum_{K=1}^{n-2} \mathcal{E}^{n-K} \langle \Psi^0 | \Psi^K \rangle$$

au

Si la fonction d'onde correspondant premier ordre peut être développée suivant un groupe complet de fonctions ϕ_α appartenant au même espace que les fonctions propres, on peut obtenir l'expression de Ψ^1

$$\Psi^1 = \sum_{\alpha} C_K \phi_K = \sum_{\alpha} |\phi_K\rangle \langle \phi_K | \Psi^1 \rangle$$

En reportant dans II et en multipliant par $\langle \phi_\beta |$

$$\sum_{\alpha} \left[\langle \phi_\beta | H_0 - \mathcal{E} | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \Psi^1 \rangle \right] + \langle \phi_\beta | V - \mathcal{E}^1 | \Psi^0 \rangle = 0$$

$$\langle \phi_\beta | H_0 \sum_{\alpha} | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \Psi^1 \rangle - \mathcal{E} \langle \phi_\beta | \sum_{\alpha} \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \Psi^1 \rangle + \langle \phi_\beta | V | \Psi^0 \rangle - \mathcal{E}^1 \langle \phi_\beta | \Psi^0 \rangle = 0$$

or $\langle \phi_\beta | \phi_\alpha \rangle = \delta_{\alpha\beta}$

$$\langle \phi_\beta | H_0 = \mathcal{E}_\beta \langle \phi_\beta^* |$$

posons $V_{\beta 0} = \langle \phi_\beta | V | \psi^0 \rangle$

$$\varepsilon_\beta \langle \phi_\beta | \psi^1 \rangle - \varepsilon \langle \phi_\beta | \psi^1 \rangle + V_{\beta 0} - \varepsilon^1 \langle \phi_\beta | \psi^0 \rangle = 0$$

$$\langle \phi_\beta | \psi^1 \rangle = \frac{V_{\beta 0} - \varepsilon^1 \langle \phi_\beta | \psi^0 \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_\beta}$$

Si de plus chaque fonction ϕ_β est orthogonale à ψ^0

$$\langle \phi_\beta | \psi^1 \rangle = \frac{V_{\beta 0}}{\varepsilon - \varepsilon_\beta}$$

d'où $|\psi^1\rangle = \sum_\beta |\phi_\beta\rangle \langle \phi_\beta | \psi^1 \rangle = \sum_\beta \frac{V_{\beta 0}}{\varepsilon - \varepsilon_\beta} |\phi_\beta\rangle$

$$\boxed{|\psi^1\rangle = \sum_\beta \frac{V_{\beta 0}}{\varepsilon - \varepsilon_\beta} |\phi_\beta\rangle}$$

On obtient de même toutes les fonctions $\psi^{n>1}$ et par conséquent la fonction totale $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \psi^2 \ldots\ldots + \psi^n$ Dans cette théorie, le dénominateur $\varepsilon - \varepsilon_\beta$ utilise les valeurs propres de l'hamiltonien non perturbé correspondant aux fonctions propres ψ^0 et ϕ_K.

Si ϕ diffère de ϕ_0 par la promotion d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée φ_i sur une orbitale virtuelle φ_j^* et que nous utilisons la partition Møller-Plesset [44] de l'hamiltonien exact $H = H_{SCF} + V$

alors $\varepsilon = e_j - e_i$

e_j et e_i étant l'énergie des orbitales moléculaires individuelles φ_i et φ_j

Epstein P.S.[45] et plus tard Nesbet [46] ont remplacé la différence $\varepsilon - \varepsilon_0$ par l'énergie de transition utilisée dans les calculs SCF

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = e_j - e_i + \langle \varphi_i \varphi_j^* | V | \varphi_i \varphi_j \rangle$$

cette expression revient à considérer les valeurs propres de l'hamiltonien exact et non celles de l'hamiltonien approché puisque $\langle \varphi_i \varphi_j | V | \varphi_i \varphi_j \rangle = \langle \phi_\beta | V | \phi_\beta \rangle$ est la correction de corrélation du 1er ordre relative à la fonction propre à l'ordre zéro ϕ_β

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \langle \phi_\beta | H | \phi_\beta \rangle - \langle \psi^0 | H | \psi^0 \rangle$$

En fait cette expression peut être l'application directe de la théorie de Rayleigh-Schrödinger en faisant le changement d'hamiltonien suivant

$$H = H'^0 + V'$$

$$H'^0 = H_{SCF} + \sum_{\beta \neq 0} \langle \phi_\beta | V | \phi_\beta \rangle |\phi_\beta\rangle \langle \phi_\beta|$$

$$V' = V - \sum_{\beta \neq 0} \langle \phi_\beta | V | \phi_\beta \rangle |\phi_\beta\rangle \langle \phi_\beta|$$

$|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta|$ étant l'opérateur de projection sur les états excités $|\phi_\beta\rangle$. Il semble que cette deuxième expression fournisse de meilleurs résultats numériques [47]. C'est cette dernière que nous avons utilisé dans le présent travail.

- La méthode de double perturbation :

Cette théorie peut facilement être généralisée lorsque l'on veut calculer des propriétés physiques autres que l'énergie. En effet considérons des propriétés représentées par un opérateur W (moment dipolaire, constante de couplage quadrupolaire etc...) et soit la fonction propre exacte du système

$$\langle W\rangle = \langle \Psi \; W \; \Psi \rangle$$

Ceci peut être considéré comme une perturbation au permier ordre de l'énergie de l'hamiltonien exact H

L'hamiltonien total tenant compte de cette perturbation est alors

$$H' = H + \mu W$$

Or nous avons vu que la fonction d'onde à l'ordre zéro permet de calculer l'énergie jusqu'au premier ordre. Malheureusement lorsqu'il s'agit de propriétés autres que l'énergie, l'ordre zéro ne suffit généralement pas pour avoir une bonne approximation de $\langle W\rangle$. Il est souvent nécessaire d'utiliser une fonction d'onde corrigée au 1er ordre ou même aux ordres supérieurs.

Prenons le cas d'une fonction Ψ d'un hamiltonien corrigé au premier ordre par l'opérateur de perturbation V

$$H = H_0 + \lambda V$$

$$H' = H_0 + \lambda V + \mu W$$

c'est la base de la théorie de la "double perturbation" developpée surtout par Dalgarno et coll; [48], puis utilisé de façon assez systématique par ce groupe.

On peut alors développer ϕ et E en double puissance de λ et de μ

$$\phi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^n \mu^m \Psi^{(n,m)} \qquad \varepsilon = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^n \mu^m \varepsilon^{(n,m)}$$

L'équation d'ordre n est de la forme

$$H_0 \Psi^{(n,m)} + V\Psi^{(n-1,m)} + W\Psi^{(n,m-1)} = \sum_{j=0}^{n} \sum_{k=0}^{m} \varepsilon^{(j,k)} \Psi^{(n-j,m-k)}$$

avec la condition de normalisation $\sum_{j=0}^{n} \sum_{k=0}^{m} \langle \Psi^{(j,k)} \Psi^{(n-j,m-k)} \rangle = \delta_{n0} \delta_{m0}$

et l'énergie correspondante $n,m = 0,1,2....$

$$\varepsilon^{(n,m)} = \langle \Psi V \Psi^{(n-1,m)} \rangle + \langle \Psi W \Psi^{(n,m-1)} \rangle - \sum_{j=0}^{n} \sum_{k=0}^{m} \varepsilon^{(j,k)} \left[1-\delta_{j0}\delta_{k0}-\delta_{jn}\delta_{km}\right] \langle \Psi^{(n-j,} \Psi \rangle$$

Nous pourrons développer les expressions permettant de calculer $\langle W \rangle$ à partir de la fonction d'onde perturbée au 1er ordre par rapport à la corrélation

$$\Psi = \phi^0 + \lambda\Psi^1 \qquad \Psi^1 = \sum_\alpha |\phi_\alpha\rangle \langle\phi_\alpha|\Psi^1\rangle$$

$$\langle W \rangle = \langle \Psi W \Psi \rangle$$

$$= \langle \phi^0 + \lambda\Psi^1 | W | \phi^0 + \lambda\Psi^1 \rangle = \langle \phi^0 W \phi^0 \rangle + \lambda\left[\langle \Psi^1 W \phi^0 \rangle + \langle \phi^0 W \Psi^1 \rangle\right] + \lambda^2 \langle \Psi^1 W \Psi^1 \rangle$$

$$\langle \Psi^1 | W | \phi^0 \rangle = \sum_\alpha \langle \Psi^1 | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\beta | W | \phi^0 \rangle = \sum_\alpha \frac{V_{\alpha o}}{\varepsilon - \varepsilon_\alpha} \langle \phi_\alpha | W | \phi^0 \rangle = \sum_\alpha \frac{V_{\alpha o}}{\varepsilon - \varepsilon_\alpha} W_{\alpha o}$$

$$\langle \Psi^1 | W | \Psi^1 \rangle = \sum_\alpha \sum_\beta \frac{V\alpha o}{\varepsilon - \varepsilon\alpha} \langle \phi_\alpha | W | \phi_\beta \rangle \frac{V\beta o}{\varepsilon - \varepsilon\beta}$$

$$\boxed{\langle W \rangle = W^0 + 2\lambda \sum_\alpha \frac{V\alpha o}{\alpha} W_{\alpha o} + \lambda^2 \sum_\alpha \sum_\beta \frac{V\alpha o}{(\varepsilon - \varepsilon_{mi})} \frac{V\beta o}{(\varepsilon - \varepsilon_\beta)} W_{\alpha\beta}}$$

Nous avons utilisé cette expression pour calculer en application des interactions dipolaires spin-spin dans les molécules.

V. LES PARAMETRES USUELS DEFINISSANTS LA STRUCTURE ELECTRONIQUE :

Au cours du traitement SCF, un certain nombre de paramètres peuvent être reliés de façon plus ou moins directe à des propriétés des molécules.

- Les orbitales moléculaires :

La plus haute orbitale occupée (phoo), la plus basse orbitale libre (pbol) Chaque orbitale moléculaire individuelle φ_i est caractérisée par un paramètre de Lagrange e_i qui définit l'énergie d'un électron dans cette orbitale. D'après le théorème de Koopman, ces énergies représentent une assez bonne approximation des potentiels d'ionisation de la molécule.

L'énergie de la plus haute orbitale occupée (phoo) correspond au premier potentiel d'ionisation. Elle fournit une mesure relative du pouvoir donneur d'électron de la molécule.

Par analogie on considère par_fois que l'énergie de la plus basse orbitale lib (pbol) correspond à l'électro affinité de la molécule et donne des indications sur son pouvoir accepteur d'électrons.

- Répartition des charges - Populations - densité électronique.

Les indices de population définis par Mulliken à partir des coefficients C_{ir} de la méthode LCAO traduisent relativement bien la répartition électronique des charges dans la molécule[49]. Les formules les plus utilisées généralement sont les suivantes :

Si chaque orbitale moléculaire est de la forme

$$\phi_i = \sum_{r_K} C_{ir_K} \chi_{r_K}$$ où χ_{r_K} est une orbitale atomique centrée sur l'atome K, et soit N(i) le nombre d'occupation de l'orbitale ϕ_i

population relative à χ_{r_K} dans l'orbitale moléculaire $N(i,r_K)=N(i)C_{r_K}\left(C_{ir_K}+\sum_{L\neq K} C_{is_L} S_{r_K s}\right.$

population relative à l'atome K dans l'orbitale moléculaire $N(i,K)=\sum_r N(i,r_K)$

population totale sur l'atome K $N(K) =\sum_i N(i,K)$

population totale dans l'orbitale moléculaire $N(i) =\sum_{r_K} N(i,r_K) =\sum_K N(i,K)$

population totale dans l'orbitale atomique r_K $N(r_K) = \sum_i N(i,r_K)$

population de recouvrement entre atomes K et L dans l'orbitale moléculaire ϕ_i $N(i,r_K,s_L)= \sum_r \sum_s N(i)C_{ir_K} C_{is_L} S_{r_K s}$

population de recouvrement entre atomes K et L $N(r_K,s_L) = \sum_i N(i,r_K,s_L)$

Ce dernier terme fournit une indication sur la liaison entre les atomes K et L.

Il est aussi intéressant de connaître la densité électronique en un point quelconque. Celle-ci est donnée par la formule :

$$P(r) = \sum_{i=1}^{n} \rho_i(r) = \sum_{i=1}^{n} N(i) |\phi_i(r)|^2$$

avec $$\phi_i(r) = \sum_{j=1}^{m} \chi_j(r)\, C_{ji}$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) ROOTHAAN C.C.J., Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
(2) BERTHIER G., J. chim. Phys., 51, 363 (1954)
(3) POPLE J.A. et R.K. NESBET, J. chem. Phys., 22, 571 (1954)
(4) ROOTHAAN C.C.J., Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960)
(5) EDMINSTON C. et K. RUEDENBERG, Rev. Mod. Phys., 34, 457 (1963)
(6) BOYS S.F., Rev. Mod. Phys., 32, 296 (1960)
(7) MULLIKEN R.S., J. Chem. Phys., 36, 3428 (1962)
(8) SLATER J.C., Phys. Rev., 36, 57 (1930)
(9) McWEENY R., Nature, 21, 166 (1950)
(10) BOYS S.F., Proc. Roy. Soc. (London), A 200, 542 (1950)
(11) NESBET R.K., J. Chem. Phys., 32, 111 (1960)
(12) KRAUSS M., J. Chem. Phys., 38, 564 (1963)
(13) SHAVITT I. et M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 36, 550 (1962)
(14) Mc WEENY R., Acta Cryst., 6, 631 (1953)
(15) HUSINAGA S., J. Chem. Phys., 42, 1293 (1965)
(16) COTTON F.A., Chemical Applications of Group Theory, Interscience publishers, London (1964)
(17) SERRE J., Molecular orbitals in Chemistry, Physics and Biology, Löwdin P.Q. et B. Pullman, Acad. Press, p.133 (1964)
(18) POPLE J.A., J. Phys. Chem., 61, 6 (1957)
(19) PARISER R. et R.G. PARR, J. Chem. Phys., 21, 767 (1953)
(20) BERTHOD H., C. GIESSNER-PRETTRE et A. PULLMAN, Th. Chim. Acta, 5, 53 (1966)
(21) KON H., Bull.Chem. Soc. Japan, 28, 275 (1955)
(22) PARISER R., J. Chem. Phys., 21, 767 (1953)
(23) BERTHIER G., J. BAUDET, et M. SUARD, Tetrahedron, 19, 1 (1963) S2.
(24) KOLOS , Acta. Phys. Pol., 16, 299 (1957)
(25) JULG A., J. Chim. Phys., 55, 413 (1958); 56, 235 (1959); Tetrahedron, 19, 25 S2(196
(26) SALEM L., Molecular Orbital Theory of conjugated systems, Benjamin N.Y. 1966.
(27) POPLE J.A., J.P. SANTRY et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 43, S 129 (1965)
(28) HUCKEL E., Z. Physik, 70, 204 (1931), 72, 310 (1931), 76, 628 (1932).
(29) PULLMAN B. et A. PULLMAN, Les théories électroniques de la chimie organique, Mason, 1952.
(30) PULLMAN B. et A. PULLMAN, Quantum Biochemistry,(1963) 108.
(31) WOLFSBERG M. et L. HELMHOLZ, J. Chem. Phys., 20, 837 (1952).
(32) BERTHIER G., MILLIE P. et VEILLARD A., J. Chim. Phys., 8 (1965)
(33) BALLHAUSEN C.I. et H.B. GRAY, Inorg. Chem., 1, 111 (1962)
(34) YERANOS et HASMAN, Zeit. of Naturf., 22a, 170 (1967).

(35) HOFFMANN R., J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).

(36) DENIS A. et M. GILBERT, Th. Chim. Acta., (1968), 11, 31.

(37) CARROLL D.G., A.T. ARMSTRONG et S.P. Mc GLYNN, J. Chem. Phys., 44, 1865 (1966)

(38) REIN R., N. FUKUDA, H. WIN et G.A. CLARKE, J. Chem. Phys., 45, 4743 (1966)

(39) CUSACHS L.C., J. Chem. Phys., 43, S 157 (1965)

(40) RUEDENBERG K., J. Chem. Phys., 34, 1892 (1961)

(41) CUSACHS L.C. et J.M. REYNOLD, J. Chem. Phys., 43, S 160 (1965)

(42) LEVY B. et G. BERTHIER, I.J.Q.C., 2, 307 (1968)

(43) BERTHOD H., C. GIESSNER-PRETTRE et A. PULLMAN, I.J.Q.C., 1, 123 (1967)

(44) MOLLER C. et M.S. PLESSET, Phys. Rev., 146, 618 (1934)

(45) EPSTEIN P.S., Phys. Rev., 28, 695 (1926)

(46) NESBET R.K., Proc. Roy Soc., A 230, 312-322 (1955)

(47) CLAVERIE P., S. DINER et J.P. MALRIEU, I.J.Q.C., 1, 751 (1967); Theoret. Chim. Acta, 8, 390-404 (1967)

(48) DALGARNO A. et J.T. LEWIS, Proc. Roy. Soc. (London) A 233, 70 (1965)

(49) MULLIKEN R.S., J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955); 36, 3428 (1962); KARO A.M., J. Chem. Phys., 31, 182 (1959); CLEMENTI E., J. Chem. Phys., 46, 3842 (1967).

(50) HIRSCHFELDER J.O., B.W. BYERS, et S.T. EPSTEIN, Advances in Quantum Chemistry, 1 (1964).

IIème PARTIE

A P P L I C A T I O N S

CHAPITRE I

UTILISATION D'ORBITALES ATOMIQUES HARTREE FOCK POUR LE CALCUL DE PROPRIETES MOLECULAIRES
ETAT DE VALENCE ET CONSTANTES DE COUPLAGE HYPERFIN *

I. INTRODUCTION

Pour des propriétés moléculaires faisant intervenir principalement un atome dans la molécule, la connaissance de données expérimentales et de grandeurs caractéristiques de cet atome peut permettre une estimation des contributions atomiques dans certaines orbitales moléculaires. On peut alors en déduire d'autres propriétés de la molécule.

Cette idée a été appliquée, dans le cas de radicaux libres, à la détermination du rapport et de l'angle d'hybridation à partir d'une part du tenseur de couplage hyperfin, d'autre part des orbitales atomiques Hartree-Fock. Le rapport, dans l'orbitale moléculaire décrivant l'électron libre, des coefficients des orbitales s et p de l'atome dont la contribution à certaines propriétés moléculaire est essentielle, est évalué alors, non pas par la méthode de champ self-consistant appliquée aux molécules, mais par un procédé d'itérations graphique:

Le tenseur de couplage hyperfin obtenu par l'analyse des spectres de résonance paramagnétique électronique fournit des informations sur la structure électronique et la stéréochimie des radicaux polyatomiques simples, moyennant certaines hypothèses sur la répartition des densités de spin entre les différents atomes. (1) En général, on attribue une orbitale moléculaire bien définie à l'électron non appari et on la suppose représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, qu'o peut limiter à un certain nombre d'orbitales considérées à l'avance comme prépondérantes dans le développement L.C.A.O.. En admettant que les caractéristiques hyperfines des atomes libres (constantes de couplage isotrope et anisotrope, etc.) se retrouvent dans les orbitales atomiques qui servent à construire les orbitales moléculaires, on peut déterminer la répartition de l'électron non apparié à partir du tenseur de couplage et calculer les rapports d'hybridation s/p; si l'on se donne une relation entre la direction des hybrides et celles des liaisons chimiques (2) on peut en déduire la configuration géométrique du radical. La méthode a été appliqué aux radicaux oxygénés X O_n, dont les tenseurs de couplage hyperfin sont connus, comme NO_2 (3) et CO_2^- (21).

---

* Le travail présenté dans ce chapitre a été effectué à Paris sous la direction de

Ce genre d'étude requiert la connaissance des constantes de couplage isotrope A et anisotrope B relatives aux orbitales atomiques auxquelles est affecté l'électron non apparié. La constante isotrope A provient du terme de contact dans l'hamiltonien de spin, la constante anisotrope B du terme dipolaire; pour un noyau donné n, on a (en fréquences) :

$$Ah = g\beta g_n \beta_n \frac{8}{3} \pi \psi^2(\vec{r}_n)$$

$$Bh = g\beta g_n \beta_n \frac{2}{5} \int \psi^* r^{-3} \psi \, d\tau$$

où ψ est l'orbitale assignée à l'électron non apparié dans l'atome. Si l'on se borne aux couches électroniques externes des atomes de la première ligne du tableau périodique, la quantité ψ^2 de A, qui mesure la probabilité de présence de l'électron sur le noyau, est différente de zéro seulement pour les orbitales 2s; par contre, l'intégrale $\langle r^{-3} \rangle$, de B, qui porte sur une fonction impaire, se réduit à la valeur moyenne de r^{-3} pour les orbitales 2p. On identifie habituellement ces quantités aux valeurs $\psi^2_{2s}(0)$ et $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ que la méthode du champ self-consistant fournit pour l'atome libre dans l'état fondamental; des corrections, dont on attribue la nécessité à l'interaction de configuration $s^2 p^n - s^o p^{n+2}$, sont souvent apportées aux valeurs théoriques (5), mais le facteur d'augmentation utilisé (8% pour N et O) a une origine complètement empirique.

Sans vouloir mettre en cause pour autant l'approximation L.C.A.O., on peut affirmer que le choix des fonctions d'onde de l'atome libre n'est certainement pas le meilleur possible pour l'étude de grandeurs de nature moléculaire. La chose est assez évidente pour le carbone où l'on est forcé d'admettre que pour un atome engagé dans une molécule il peut y avoir promotion d'un électron 2s sur la couche 2p. Si l'on veut conserver autant que possible la notion d'atomes dans les molécules, la solution la plus simple consiste à placer l'atome dans un état de valence approprié à la configuration géométrique des différents composés (6) (7). Quand on veut évaluer une grandeur relative à un atome dans un état de valence, il y a deux possibilités : ou bien considérer que l'état de valence est une combinaison d'états spectroscopiques et faire la moyenne pondérée des résultats théoriques ou expérimentaux obtenus pour chaque état, ou bien calculer les fonctions d'onde du modèle à particules indépendantes correspondant par un traitement variationnel sur l'énergie de l'état de valence. C'est la seconde voie que nous avons suivie pour évaluer les constantes A et B de la résonance paramagnétique électronique, car elle est mieux adaptée à la description même, à l'aide d'orbitales atomiques, de l'électron non apparié dans la molécule.

Comme l'a montré MOFFITT (7), les orbitales atomiques d'un état de valence spécifié peuvent être définies par un système d'équations du type Hartree-Fock, analogues à celles auxquelles conduit la méthode du champ self-consistant pour les états spectroscopiques.

La structure hyperfine des spectres RPE des radicaux NO_2 et CO_2^- montre qu'il s'agit de radicaux du type σ dans lesquels l'électron non apparié peut être décrit par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques σ des trois atomes. On admet que le couplage isotrope A provenant des noyaux ^{14}N ou ^{13}C de la molécule est proportionne au carré du coefficient a_{2s}^2 de l'orbitale 2s de l'atome central dans l'orbitale moléculaire occupée par l'électron non apparié et l'on pose :

$$a_{2s}^2(X) = A_{iso}/A_x$$

où A_x est la valeur de la constante de couplage isotrope pour l'atome isolé (X = N ou C). La décomposition du tenseur de couplage dipolaire en une composante axiale A_1 et une composante perpendiculaire A_2, qu'on fait correspondre respectivement à l'orbitale $2p_z$ de l'atome central dirigée suivant l'axe de symétrie de la molécule et à l'orbitale $2p_x$ perpendiculaire au plan moléculaire, donne le carré du coefficient de l'orbitale $2p_z$:

$$a_{2pz}^2(X) = A_1/B_x$$

où B_x est la valeur de la constante de couplage anisotrope pour l'atome isolé.

Si l'on admet que le rapport a_{2pz}/a_{2s} reste à peu près le même dans toutes les orbitales moléculaires occupées, on peut considérer que l'atome central est dans un état d'hybridation défini par le rapport

$$\lambda = a_{2pz}/a_{2s}$$

des populations des orbitales 2pz et 2s dans l'orbitale moléculaire occupée par l'électron non apparié. Connaissant le rapport d'hybridation λ, on peut en déduire l'angle α formé par les liaisons de la molécule à l'aide de la formule

$$\alpha = 2 \text{ Arc cos}(\lambda^2 + 2)^{-1/2}.$$

Cette relation est valable ici parce que les angles de valence et d'hybridation coïncident, l'hypothèse de liaisons courbes n'étant pas vraisemblable dans le cas de molécules ouvertes.

Comme la valeur de λ dans NO_2 ou CO_2^- ne coïncide pas exactement avec celle de l'état de valence s^2p^3 de l'azote ou de l'état sp^3 du carbone nous avons supposé que les constantes de couplage A et B variaient linéairement quand l'azote passe de

la configuration s^2p^3 à la configuration sp^4 ou le carbone de la configuration sp^3 à la configuration s^2p^2. En procédant par itérations il est alors possible de trouver une valeur de λ coïncidant avec celle utilisée dans le calcul pour les constantes de couplage elles-mêmes.

II. LA METHODE DE CHAMP SELF CONSISTANT DANS LE CAS DES ATOMES.

La méthode S.C.F. exposée dans ce premier chapitre est générale tant que les seules approximations faites sont des approximations mathématiques et non physiques, quelque soit le système considéré. Toute la partie précédant l'exposé de la méthode L.C.A.O. peut donc s'appliquer au cas des atomes si l'on écrit l'Hamiltonien

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu} H(\nu) + \sum_{\mu<\nu} H'(\mu,\nu) = \sum_{\nu} \left(-\frac{1}{2}\nabla_\nu^2 - \frac{N}{r_\nu}\right) + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

puisque l'on a maintenant plusieurs électrons mais un seul noyau. Nous parlons en outre d'orbitales atomiques et non plus d'orbitales moléculaires.

Une orbitale φ peut se mettre, en coordonnées polaires, sous la forme

(4,17) $$\varphi = \frac{P}{r} S_l$$

où $S_l(\emptyset,l)$ est une harmonique sphérique

et P tel que $\begin{cases} P(nl,o) = 0 \quad \text{et } P(nl,r) \to 0 \text{ quand } r \to 0 \\ \int_o^\infty P^2(nl,r)dr = 1 \end{cases}$

Si de plus nous écrivons

$$\frac{1}{r_{\mu\nu}} = \sum_k U_k(r,s)\, P_k(x)$$

avec $X = \cos(\Theta_{\mu\nu})$

$P_k(x)$ = Polynôme de Legendre d'odre k pour la variable x

$U_k(r,s) = \dfrac{r^k}{s^{k+1}}$ pour $r < s$, $U_k(r,s) = \dfrac{s^k}{r^{k+1}}$ pour $r > s$

où r distance du centre à l'électron μ

s distance du centre à l'électron ν

$\Theta_{\mu\nu}$ angle des deux vecteurs joignant le centre aux electrons μ et ν.

et si nous définissions :

$$F_k(nl, n'l') = \int_0^\infty \int_0^\infty P^2(nl,r)\, P^2(n'l',s)\, U_k(r,s) dr\, ds$$

$$G_k(nl, n'l') = \int_0^\infty \int_0^\infty P(nl,r)\, P(n'l',r)\, U_k(r,s)\, P(nl,s)\, P(n'l',s)\, dr\, ds$$

$$G_k(nl, nl) = F_k(nl,nl)$$

Nous obtenons alors les expressions : (Ière partie - Chapitre I)

$$\begin{cases} I_i = I(nl) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P(nl,r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(nl,r)\, dr \\ I_{ij} = \sum_k a_k\, (l_i m_i, l_j m_j)\, F_k(n_i l_i, n_j l_j) \\ K_{ij} = \sum_k b_k\, (l_i m_i, l_j m_j)\, G_k(n_i l_i, n_j l_j) \end{cases}$$

Les facteurs a_k et b_k, appelés coefficients de Condon et Shortley proviennent de l'intégration des fonctions S_l et $P_{k'}$ et peuvent donc être calculés. Du fait des propriétés d'orthonormalité des harmoniques sphériques, les sommes sur k dans les expressions de I_{ij} et K_{ij} en fonction de F_k et G_k sont des sommes finies où $K \leqslant l_i + l_j$ et où k a la même parité que $l_i + l_j$

Ainsi dans le cas des atomes, la recherche d'une fonction d'onde φ se réduit à la recherche de la partie radiale de cette fonction.

Equations de Hartree-Fock :

L'énergie peut être calculée à partir des coefficients de Condon et Shortley, tabulés par D.R. Hartree (4). D'autre part Mulliken (6) donne la Formule générale suivante permettant d'obtenir l'énergie dans le cas des configurations $1s^2\, 2s^m\, 2p^n$

$$E = 2\, I(1s) + m\, I(2s) + n\, I(2p) + Fo(1s,1s) + \alpha Fo(2s,2s) + 2m\, Fo(1s,2s) + 2n\, Fo(1s,2p) + mn\, Fo(2s,2p) - m\, Go(1s,2s) - \frac{n}{3} G_1(1s,2p) + \beta\, Fo(2p,2p) + \frac{a}{3} G_1(2s,2p) + \frac{b}{2S} G_2(2p,2p)$$

où $\alpha = 1$ si $m = 2$ et $\alpha = 0$ si $m \neq 2$

$\beta = 0, 0, 1, 3, 6, 10, 15$

pour $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ respectivement

a et b ont été calculés par Mulliken suivant les configurations considérées.

Les solutions P(nl,r) qui représentent des états stationnaires pour l'énergie et qui remplissent les conditions d'orthogonalité des fonctions d'onde monoélectroniques en application du principe de Pauli sont telles que :

$$\Delta E' = \Delta E + \Delta\left[\sum_{nn'l} \lambda_{nl\,n'l'} \int_0^\infty P(nl,r)\, P(n'l',r)dr\right] = 0$$

De même que dans le chapitre I, on fait varier E par variation des orbitales P(nl,r) en gardant les P(n'l',r) fixes. Nous devons avoir une solution stationnaire quelque soit la variation $\Delta P(nl,r)$. En écrivant $\Delta E'=0$ pour une variation $\Delta P(nl,r)$ nous obtenons "l'équation pour P(nl,r)" ainsi appelée pour individualiser chaque équation de Hartree-Fock.

L'équation pour P(1s,r) s'écrit ainsi :

$$\Delta E' = 2\Delta I(1s) + \Delta Fo(1s,1s) + 2m\Delta Fo(1s,2s) + 2n\Delta Fo(1s,2p) - m\Delta Go(1s,2s)$$
$$-\frac{n}{3}\Delta G_1(1s,2p) + 2\int_0^\infty \Delta P(1s,r) \sum_{n=1}^{2} \lambda_{1s,ns}\, P(ns,r)dr = 0$$

Nous obtenons des équations analogues pour P(2s,r) et P(2p,r) dont la forme générale est $\left[\frac{d^2}{dr^2} + V - \varepsilon\right] P = X$

Les termes en ΔF et ΔG, ainsi que le dernier du 2ème membre de l'expression ci-dessus, sont calculés en faisant intervenir les fonctions définies par Hartree[4]

$$Y_k(nl,n'l',r) = r\int_0^\infty U_k(r,s)\, P(nl,s)\, P(n'l',s)\, ds =$$
$$\int_{s=0}^{r} \left(\frac{s}{r}\right)^k P(nl,s)\, P(n'l',s)\, ds + \int_{s=r}^{\infty} \left(\frac{r}{s}\right)^{k+1} P(nl,s)\, P(n'l',s)ds$$

Les équations contenant des orbitales P(nl,r) que l'on cherche, on procède donc là aussi par itérations successives à partir d'un ensemble de fonctions (P(nl,r) qu'on a des raisons de croire approchées des solutions de notre problème.

Les multiplicateurs de Lagrange non diagonaux sont proportionnels aux $\lambda(nl,n'l')$. Dans le cas des atomes à couches complètes ils peuvent être éliminés. Lorsque l'on a des couches incomplètes ils sont de la forme :

$$\begin{cases} \varepsilon_{1s2s} = \int_0^\infty P(1s,r)\,\frac{1}{r}\,Yo(1s,1s,r)\,P(2s,r)\,dr & \text{pour } 1s2s^2 2p^m \\ \varepsilon_{1s2s} = \int_0^\infty P(2s,r)\,\frac{1}{r}\,Yo(2s,2s,r)\,P(1s,r)\,dr & \text{pour } 1s^2 2s2p^m \end{cases}$$

Résolution numérique des équations de Hartree-Fock :

Afin d'éviter des changements d'intervalles de la variable r il est commode d'utiliser des coordonnées logarithmiques, c'est à dire de prendre comme nouvelle variable $\rho = \text{Log } Cr$

L'équation pour P se transforme alors en une équation pour $(r^{-1/2}P)$ de la forme :

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + r^2V - r^2\varepsilon - \frac{1}{4}\right](r^{-1/2}P) = r^{3/2}X.$$

Ces équations peuvent s'écrire de manière plus générale $\boxed{Y'' = Fy + G}$

- Nous avons utilisé comme ensemble de fonctions P(nl,r) de départ les fonctions analytiques déterminées par Duncanson et Coulson (3) dont les parties radiales sont :

$$\begin{cases} R(1s) = L(1s)\ e^{-ar} \\ R(2s) = L(2s)\ (re^{-br} - ro\ e^{-dr}) \\ R(2p) = L(2p)\ r\ e^{-cr} \end{cases}$$

Les L(nl) sont des facteurs de normalisation et ro est déterminé par la condition d'orthogonalité de $\phi(1s)$ et $\phi(2s)$. Les paramètres a,b,c,d (qu'on peut par extension appeler constantes d'écran) ont été déterminés pour les atomes des éléments de la première période en minimisant les énergies de leurs états fondamentaux.

- Les termes F et G sont calculés à partir des fonctions $Y_k(nl, n'l', r)$ définies précédemment.

D'une itération à l'autre, les équations de Hartree Fock sont intégrées à partir de la formule de Numerov :

$$(r^{-1/2}P)_{j+1} = \frac{(r^{-1/2}P)_j \left[\frac{5}{6}(\delta\rho)^2 F_{j+2}\right] + (r^{-1/2}P)_{j-1}\left[\frac{(\delta\rho)^2}{12} F_{j-1} - 1\right] + \frac{(\delta\rho)^2}{12}(G_{j+1} + 10G_j + G_{j-1})}{1 - \frac{(\delta\rho)^2}{12} F_{j+1}}$$

III. CALCUL DES CONSTANTES D'INTERACTION HYPERFINE

La théorie du calcul des constantes d'interaction hyperfine isotropique et anisotropique a été traitée dans plusieurs articles, notamment par J.R. MORTON (1) et D.H. WHIFFEN (8). Nous reprenons ici, dans ses grandes lignes l'exposé de MORTON.

1) La résonance paramagnétique électronique :

Des fragments paramagnétiques (radicaux) peuvent être piégés dans une matrice cristalline. Ces radicaux piégés sont presque toujours orientés et il existe un nombre limité d'orientations lié à la symétrie du cristal. La technique de la résonance paramagnétique de spin électronique fournit des informations sur la structure de ces cristaux (9-11).

Considérons un électron de spin $s = \frac{1}{2}$, de moment angulaire de spin $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ et de moment magnétique associé au spin de l'électron $\mu_s = -g\,\beta\,S$ ($g = 2.0023$ est le rapport gyromagnétique de l'électron et β est le magnéton de Bohr).

Dans un champ homogène, la composante du moment angulaire de spin dans la direction du champ se réduit à $\pm\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$, permettant un alignement parallèle ou anti-

parallèle du moment magnétique de spin dans le champ. Les deux configurations correspondent aux niveaux de Zeeman de l'électron non apparié et leur énergie est $\pm \frac{1}{2} (g\beta H)$. La condition de résonance pour une transition entre les deux composantes de Zeeman est donc :

$$h\nu = g\beta H \qquad \text{où } g = 2.0023$$
$$\beta = 1.39967 \text{ Mc/sec/gauss}$$

En général cependant, le spectre RPE ne comporte pas une seule raie d'absorption mais un grand nombre, ce qui conduit à penser que le champ magnétique H auquel est soumis l'électron non apparié est $H = Ho + H'$
où Ho est le champ dû à l'aimant du spectromètre. H' est un champ de perturbation dont l'origine est dans l'échantillon lui-même. En pratique H' est une mesure de l'interaction hyperfine entre l'électron non apparié et le noyau magnétique. Dans le cas d'un radical piégé dans une matrice cristalline, H' est anisotropique par rapport à l'orientation du cristal dans le champ magnétique principal Ho. La perturbation H' est donc tensorielle. L'étude des spectres RPE des radicaux piégés dans des cristaux simples peut fournir à la fois des parties isotropes et anisotropes de H', l'analyse du spectre étant simplifiée par le recouvrement des signaux de même orientation. (Quand les radicaux sont piégés dans des matrices cristallines amorphes ou en poudre, la détermination des éléments principaux des tenseurs H' devient plus difficile (39). On considère ces valeurs principales correspondant au champ magnétique parallèle à l'axe de symétrie et aux perpendiculaires aux plans de symétrie du radical étudié. La valeur moyenne correspond à la composante isotrope . On peut décomposer le tenseur hyperfin en deux tenseurs dont l'un, dû à la partie dipolaire de l'interaction hyperfine, est de trace nulle. Il correspond à la composante anisotrope.

2) <u>L'Interaction hyperfine électron-noyau</u> :

Dans une espèce paramagnétique, l'orbitale de l'électron non apparié est construite en général à partir des orbitales atomiques de plusieurs atomes dont le radical est composé. L'interaction entre l'électron et un dipole magnétique nucléaire ($I \geqslant \frac{1}{2}$) donne lieu au dédoublement hyperfin habituellement rencontré dans les spectres RPE. A un champ magnétique suffisamment élevé, les composantes du moment de l'électron et du moment angulaire de spin nucléaire dans la direction du champ sont définies par M_s et M_I où $M_s = \pm 1/2$ et M_I peut prendre $2I + 1$ valeurs (de $+I$ à $-I$). L'énergie d'interaction hyperfine résulte du dédoublement des niveaux électroniques de Zeeman (définis par M_s) en sous niveaux définis par M_I. Le dédoublement hyperfin est mis en évidence par le spectre d'absorption qui obéit aux règles de sélections $\Delta M_s = 1$, $\Delta M_I = 0$.

Ainsi un proton (I = 1/2) dédouble chaque niveau de Zeeman en deux nous-niveaux, donnant un spectre à deux raies. D'une façon générale n noyaux de spin 1/2 donnent un spectre de 2^n raies d'intensité égale. Si ces n noyaux sont équivalents, la superposition de quelques unes de ces raies donne un spectre de 2n+1 raies (du 1er ordre) dont les intensités sont proportionnelles aux coefficients du binôme.

Pour un noyau de spin I = 1 l'interaction hyperfine donne un triplet de raies d'égales intensités également espacées, les valeurs de M_I étant -1,0, + 1

Hamiltonien de spin :

L'hamiltonien effectif de spin décrivant l'interaction entre un noyau et un électron dans un champ Ho est de la forme :

$$\mathcal{H} = \beta\ S\ g\ Ho + S\ T\ I$$

Le premier terme représente l'énergie d'interaction entre le moment magnétique électronique et le champ magnétique, et le second l'interaction entre l'électron et le noyau. On a négligé un terme du à l'interaction directe entre le noyau et le champ magnétique puisque son effet se rencontre rarement dans ces bandes de fréquence.

Si le moment angulaire orbital de l'électron non apparié était complètement éliminé, le tenseur g du second rang serait égal à 2.0023 (valeur g de spin libre) fois le tenseur unité. En d'autres termes, g serait isotrope et égal à 2.0023. Cependant de petits écarts avec cette valeur g de spin libre ont été observés et interprétés en fonction de l'interaction spin-orbite entre l'état fondamental et les états excités du radical (40). Le tenseur g est cependant symétrique et ses valeurs principales sont toujours proches de la valeur g des spin libre.

Le second terme de l'équation représente l'interaction hyperfine entre le spin électronique S et le spin nucléaire I décrit par le tenseur T de second rang. Dans la mesure où g est presque isotrope, le tenseur hyperfin T sera une matrice symétrique 3 x 3 qui peut être diagonalisée et résolue en composantes isotrope et anisotrope . L'hamiltonien effectif $\mathcal{H}'$ pour l'énergie d'interaction hyperfine peut s'écrire :

$$\mathcal{H}' = \frac{8\pi}{3}\, g\, \beta\, \gamma\, \psi^2_{(o)}\ S\ I - g\ \beta\ \gamma \left[S.I.r^{-3} - 3(S.r)(I.r)\ r^{-5} \right] \qquad [1]$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau interagissant.

Les valeurs propres de $\mathcal{H}'$ sont les valeurs principales de T, et les composantes isotropes et anisotropes de T sont en corrélation avec le 1er terme et le 2ème terme respectivement de cette dernière équation.

Interaction hyperfine isotrope :

Du premier terme de cette équation [1], on peut déduire qu'un dédoublement hyperfin non nul n'est possible que s'il existe une probabilité finie de trouver l'électron découplé sur le noyau interagissant, comme l'indique le facteur $\psi^2_{(o)}$. Pour cette raison, l'interaction isotrope est couramment appelée interaction de "contact" ou interaction de Fermi.

Dans le champ nul, les spins électroniques et nucléaires se couplent pour former la résultante F telle que :

$$F_+ = I + 1/2 \qquad \text{ou } F_- = I - 1/2$$

Les deux valeurs de F définissent des états entre lesquels il existe un dédoublement à champ nul de

$$\Delta W = \frac{1}{2}(2I+1)\ \frac{8\pi}{3}\ g\beta\gamma\psi^2_{(o)}$$

Dans le champ magnétique Ho, l'hamiltonien de spin incluant le terme hyperfin isotrope est

$$\mathcal{H} = \beta\ S\ g\ Ho + A\ S\ I \qquad [2]$$

$$A = 2\ W / (2I+1) = \left(\frac{8\pi}{3}\ g\ \beta\ \gamma\right)\psi^2_{(o)} \qquad [3]$$

L'interaction hyperfine isotrope A ne sera non nulle que si $\psi^2_{(o)}$ est non nulle. C'est possible si l'orbitale de l'électron découplé possède un caractère s. En fait on peut estimer le caractère s de l'orbitale de l'électron découplé en comparant la valeur A déterminée expérimentalement à un paramètre Ao calculé comme si l'électron découplé était totalement dans l'orbitale n_s de l'atome concerné. On peut évaluer les valeurs de $\psi^{-2}_{(o)}$ pour les orbitales s de différents noyaux en utilisant les fonctions d'onde SCF. La multiplication par le facteur $\frac{8\pi}{3h}\ g\beta\gamma$ fournit le paramètre Ao.

En particulier lorsque le caractère s de l'orbitale de l'électron découplé est petit, le paramètre hyperfin isotrope expérimental A peut avoir peu de signification du fait de la polarisation des couches internes. Cependant, quand l'orbitale possède un caractère s appréciable, par exemple dans le cas d'une orbitale sp^3, on peut accorder une signification relativement importante au rapport A/AO.

Interaction hyperfine anisotrope :

Le second terme de l'équation [1] impose à l'hamiltonien effectif un caractère qui dépend de la direction ou caractère anisotrope . Les tenseurs T déterminables expérimentalement peuvent être résolues en une partie isotrope discutée

au paragraphe précédent et une partie anisotrope de trace nulle venant du 2ème terme de l'équation [1]. Le tenseur de trace nulle décrit l'énergie d'interaction hyperfine conséquence de l'interaction classique des dipoles électroniques et nucléaires. L'énergie hyperfine anisotrope est :

$$W'_{M_s M_I} = \frac{g\,\beta\,\gamma\,M_I M_s}{2} \left\langle \frac{1-3\cos^2\alpha}{r^3} \right\rangle_{moy} (1 - 3\cos^2\Theta)$$

où r est la distance du noyau à l'électron découplé

α l'angle entre la droite qui porte ce segment et un axe principal du tenseur

Θ l'angle entre Ho et le même axe principal

W' représente une énergie hyperfine anisotrope à cause du terme $(1-3\cos^2\Theta)$. D'autre part W' ne sera non nulle que si l'électron découplé possède un caractère p ou d puisque la valeur de $\langle (1-3\cos^2\alpha) r^{-3} \rangle$ est nulle pour les électrons s. En fait il est possible d'estimer le caractère p de l'orbitale de l'électron découplé en comparant la constante de dédoublement hyperfin anisotrope observée B à un paramètre Bo obtenu à partir de fonctions d'onde SCF.

En pratique, on a trouvé que l'interaction hyperfine entre un électron découplé dans une orbitale p d'un atome et le noyau magnétique de cet atome est un tenseur axialement symétrique de la forme A + 2B parallèle à la direction de l'orbitale p, et A-B perpendiculaire à celle-ci. Alors A est le paramètre isotrope associé au caractère s et B est le paramètre anisotrope associé au caractère p. On peut estimer le caractère p de l'orbitale de l'électron découplé en comparant la valeur B déterminée expérimentalement à un paramètre Bo théorique tel que :

$$\boxed{Bo = \left(\frac{2g\beta\,\gamma}{5h}\right) \langle r^{-3} \rangle_{np}}$$

Les valeurs de $\psi^2_{(o)}$, Ao, $\langle r^{-3} \rangle_{moy}$, Bo ont été calculées pour un certain nombre d'atomes notamment :

Atomes	$\psi^2_{ns(o)}$	Ao Mc/s	$\langle r^{-3} \rangle_{np}$	Bo Mc/s	Références
^{13}C	2.767	3.110	1.692	91	12, 13, 15
^{14}N	4.770	1.540	3.101	48	12, 13, 15
^{17}O	7.638	4.628	4.974	144	13, 14

Détermination des paramètres théoriques Ao et Bo à l'aide de fonctions SCF :

Calcul de $\psi^2_{(o)}$

Nous avons vu que $\varphi = \frac{P}{r}\, S_1$

Pour les faibles valeurs de r, il est possible de remplacer P par un développement limité

$$P(nl,r) = A_{nl}^{(1)} r^{l+1} + A_{nl}^{(2)} r^{l+2} \ldots.$$

Ces paramètres $A_{nl}^{(1)}$ peuvent être déterminés à partir des expressions analytiques utilisées comme fonctions de départ. Dans ces expressions on développe l'exponentielle au voisinage de zéro.

Ainsi pour une orbitale 2s de la forme

$P_{2s} = -K_2(r^2 e^{-\mu r} - K_2' r e^{-\mu br})$ on a $A_{2s} = K_2 K_2'$

Ψ_o étant la partie radiale de la fonction

$$\begin{cases} \Psi(r) = \Psi(r)\ \Theta(o)\ \Phi(\varphi) \\ d\tau = r^2\, dr \sin\theta d\theta\, d\varphi \end{cases} \qquad \text{d'où} \quad \boxed{\Psi_o^2 = \frac{A_{2s}^2}{4}}$$

Calcul de $\langle r^{-3} \rangle_{moy}$

$$\langle r^{-3} \rangle_{moy} = \int_o^\infty \Psi(r) \frac{1}{r^3} \Psi(r)\, d\tau = \int_o^\infty \Psi(r) \frac{1}{r^3} \Psi(r)\, r^2 \sin\theta dr\, d\theta\, d\varphi$$

En considérant seulement la partie radiale on a

$$\int_o^\infty \Psi(r) \frac{1}{r^3} \Psi(r)\, r^2 dr = \int_o^\infty \Psi(r) \frac{1}{r} \Psi(r)\, dr = \int_o^r P(r) \frac{1}{r^3} P(r)\, dr$$

puisque $\Psi(r) = \frac{P(r)}{r}$. Faisons le changement de variable $\rho = \mathrm{Log}(cr)$

$$\boxed{\langle r^{-3} \rangle_{moy} = \int_o^\rho p^2(\rho) \frac{1}{r^2} d\rho}$$

On peut effectuer l'intégration par la formule de

$$\int_o^{2n} G(\rho)\, d\rho = \frac{1}{3}\, d\rho \left[G_o + 4G_1 + 2G_2 + 4G_3 + 2G_4 \ldots\ldots + 4G_{2n-1} + G_{2n} \right]$$

IV. RESULTATS NUMERIQUES.

La résolution numérique des équations de Hartree-Fock dans le cas des atomes avait été programmée par G. BERTHIER et A. SUREAU. J'ai utilisé ce programme en l'adaptant pour qu'il passe sur ordinateur IBM 704 et je l'ai complété par un programme permettant le calcul des constantes de couplage hyperfin isotrope et anisotrope.

Les calculs ont alors été faits pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène pris dans différents états de valence. L'expression de E a été donnée dans la partie II de ce chapître. L'énergie peut également s'exprimer à partir des multiplicateurs de Lagrange (4). Pour une configuration $1s^2\ 2s^m\ 2p^n$, on a la formule suivante :

$$E' = -\frac{\varepsilon_{1s1s}}{2} - \frac{m}{2}\,\frac{\varepsilon_{2s2s}}{2} - \frac{n}{2}\,\frac{\varepsilon_{2p2p}}{2} + I(1s) + \frac{m}{2}\,I(2s) + \frac{n}{2}\,I(2p)$$

Si nos résultats sont convenablement consistants, ces deux formules doivent donner des valeurs identiques à la précision du calcul SCF près.

Les fonctions P de départ de Duncauson et Coubon (3) normalisées sont de la forme :

Carbone
$$\begin{cases} P_{1s} = 27.144\ r\ e^{-5.69\ r} \\ P_{2s} = -4.199\ r^2\ e^{-1.652\ r} + 5.488\ r e^{-5.13\ r} \\ P_{2p} = 3.508\ r^2 e^{-1.56\ r} \end{cases}$$

Azote
$$\begin{cases} P_{1s} = 34.53\ r\ e^{-6.68\ r} \\ P_{2s} = -6.526\ r^2 e^{-1.97r} + 7.280\ r\ e^{-6.08r} \\ P_{2p} = 5.822\ r^2 e^{-1.91r} \end{cases}$$

Oxygène
$$\begin{cases} P_{1s} = 42.566\ r\ e^{-7.68\ r} \\ P_{2s} = -9.502\ r^2 e^{-2.289r} + 9.247\ r\ e^{-7.06r} \\ P_{2p} = 8.479\ r^2\ e^{-2.22r} \end{cases}$$

Ces fonctions ont été tabulées pour toutes les valeurs de $r = \frac{e^{\rho}}{500}$ en faisant varier ρ de -1.4 à 10.

Pour r = 0, les paramètres $A_{nl}^{(1)}$ définis au paragraphe précédent sont :

Carbone	$A_{1s} = 27.144$	$A_{2s} = 5.488$	$A_{2p} = 3.508$
Azote	$A_{1s} = 34.53$	$A_{2s} = 7.280$	$A_{2p} = 5.822$
Oxygène	$A_{1s} = 42.566$	$A_{2s} = 9.247$	$A_{2p} = 8.479$

Les multiplicateurs de Lagrange introduits dans le premier calcul sont les suivants :

Carbone	Azote	Oxygène
$\varepsilon_{1s1s} = 22.887$ (16)	$\varepsilon_{1s1s} = 31.27$ (17)	$\varepsilon_{1s1s} = 41.1983$ (17)
$\varepsilon_{2s2s} = 1.334$ (16)	$\varepsilon_{2s2s} = 1.89$ (18)	$\varepsilon_{2s2s} = 2.48$ (19)
$\varepsilon_{2p2p} = 0.6446$ (16)	$\varepsilon_{2p2p} = 1.126$ (18)	$\varepsilon_{2p2p} = 1.26$ (19)

Nous avons réuni dans les Tableaux I, II et III les résultats obtenus. Nous avons utilisé les notations de Mulliken (6) où les symboles s, p, x, y, z, π, $\pi\pi$, π^2, σ désignent respectivement 2s, 2p, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $2p_\pi$ (2p+1 ou 2p-1), $2p_{\pi_+}$ $2p_{\pi_-}$ $(2p_{\pi_+})^2$ ou $(2p_{\pi_-})^2$, $2p_\sigma$ $(2p_o)$ avec les relations :

$2p_z = 2p_o$ $\qquad 2p_x = 2^{-1/2}\,(2p_{+1} + 2p_{-1})$ $\qquad 2p_y = \frac{2^{-1/2}}{i}\,(2p_{+1} - 2p_{-1})$

TABLEAU I *

Etats du carbone (unités atomiques)

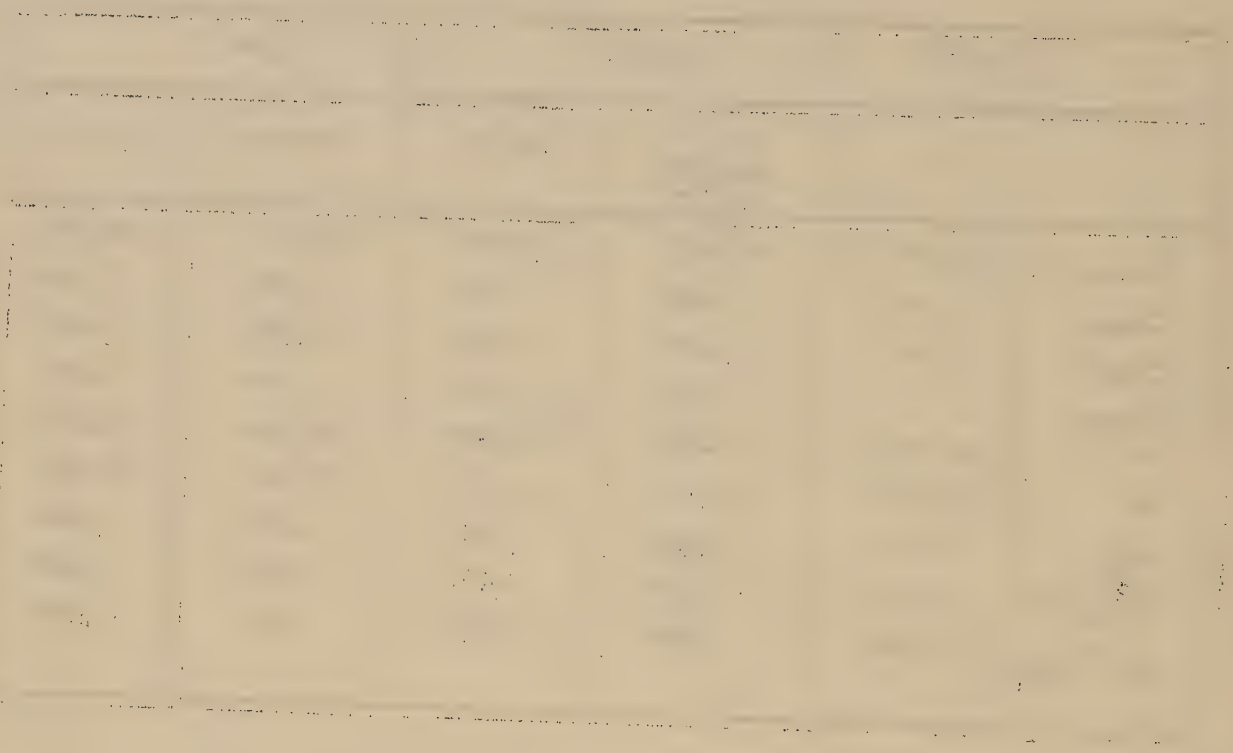
	(s^2p^2)	$V_2(sp^3)$		$V_4(sp^3)$	
	^3P	$s\,x^2\,y$ $s\,\sigma^2\,\pi$ $s\,\pi^2\,\pi$	$s\pi^2\sigma$	$s\sigma\pi\pi$	s x y z
ε_{1s1s}	22,651	22,677	22,660	22,713	22,701
ε_{2s2s}	1,411	1,424	1,416	1,585	1,579
ε_{2p2p}	0,867	0,814	0,849	0,808	0,823
ε_{1s2s}	0	0,014	0,014	0,015	0,015
E	-37,740	-37,346	-37,374	-37,404	-37,418
E'	-37,714	-37,313	-37,353	-37,385	-37,399
A_{2s}	5,897	5,930	5,919	6,071	6,064
$\Psi^2_{2s}(0)$	2,767	2,798	2,788	2,933	2,926
$\langle r^{-3}\rangle_{2p}$	1,692	1,662	1,682	1,673	1,680

TABLEAU II

Etats de l'azote (u.a.)

	s^2p^3	$V_3(s^2p^3)$		$V_3(sp^4)$	
	^4S	$s^2\sigma\pi\pi$	$s^2\,x\,y\,z$	$s\,\sigma^2\pi\pi$	$s\,\sigma\pi^2\pi$ $s\,x^2\,y\,z$
ε_{1s1s}	31,258	31,308	31,295	31,397	31,386
ε_{2s2s}	1,891	1,915	1,909	2,131	2,125
ε_{2p2p}	1,135	1,056	1,075	0,974	0,987
ε_{1s2s}	0	0	0	0,019	0,019
E	-54,463	-54,393	-54,411	-53,861	-53,878
E'	-54,432	-54,362	-54,379	-53,839	-53,857
A_{2s}	7,742	7,767	7,761	7,968	7,962
$\Psi^2_{2s}(0)$	4,769	4,801	4,793	5;052	5,044
r^{-3}_{2p}	3,099	3,047	3,060	3,009	3,017

* Les énergies obtenues par CLEMENTI (42) à partir d'orbitales de Slater sont respectivemer
-37.689, -54.401 et -74.809 pour C(^{3}P), N(^{4}S) et O(^{3}P). HERMAN et SKILLMAN (43) d'une pa
et FROESE pour les états ioniques du carbones et de l'oxygène (44) ont également
fait des calculs par intégration numérique.



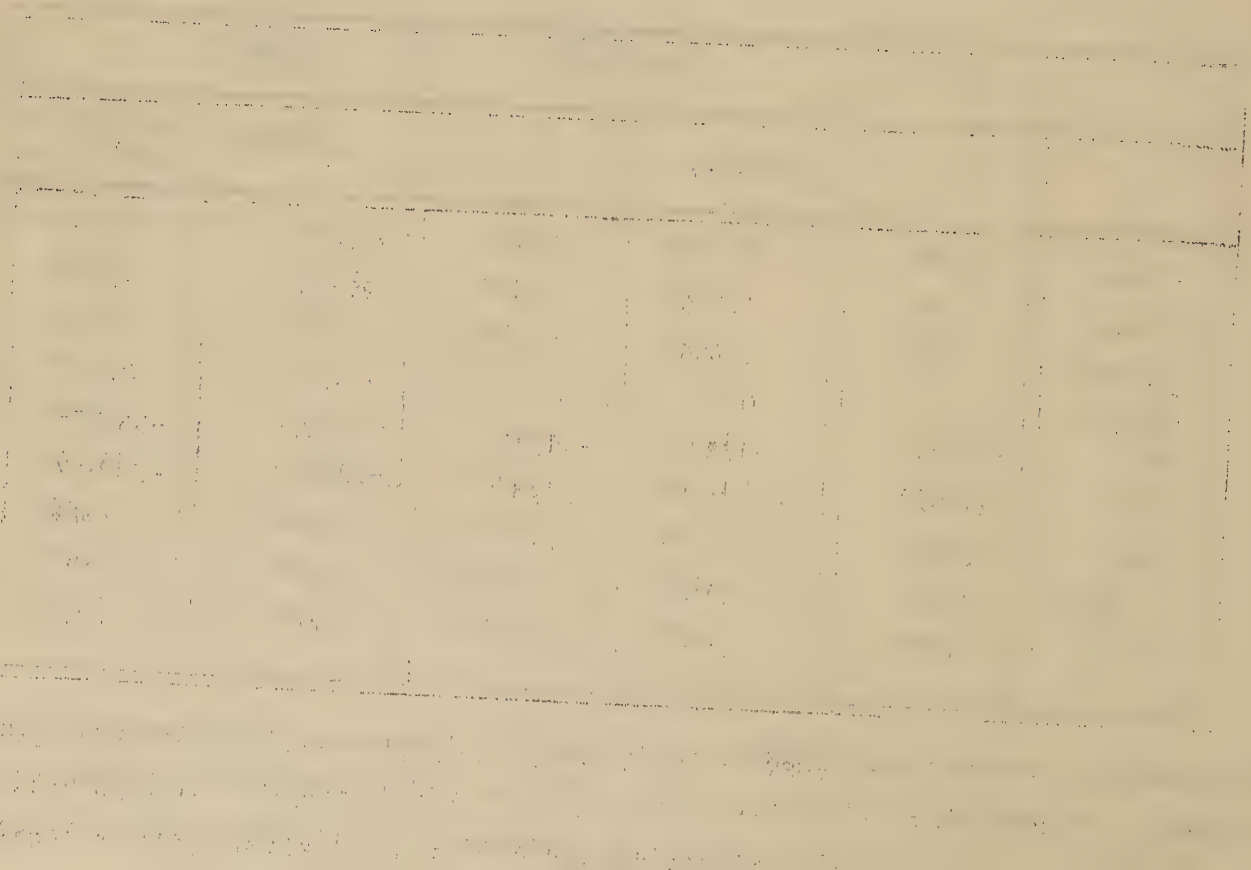


TABLEAU III

Etats de l'oxygène :

	s^2p^4	$V_2(s^2p^4)$	
	^3P	$s^2\,\sigma\pi^2\pi$ s^2x^2yz	$s^2\,\sigma^2\pi\pi$
ε_{1s1s}	41,337	41,350	41,362
ε_{2s2s}	2,489	2,495	2,501
ε_{2p2p}	1,264	1,248	1,232
ε_{1s2s}	0	0	0
E	-74,879	-74,859	-74,839
E'	-74,844	-74,824	-74,804
A_{2s}	9,799	9,796	9,802
$\psi^2_{2s}(0)$	7,628	7,636	7,646
$\langle r^{-3}\rangle_{2p}$	4,974	4,961	4,949

Pour une configuration donnée $s^m p^n$, les grandeurs caractéristiques de l'atome varient extrêmement peu quel que soit l'état de valence. La formation d'un état de valence sans modification de la population globale des couches 2s et 2p de l'état spectroscopique fondamental, ne modifie pratiquement pas les diverses caractéristiques électroniques; seuls, les états de valence impliquant une promotion d'un électron 2s, font apparaître des changements appréciables. Le cas de l'azote illustre fort clairement ce comportement: les états de valence V_3 du type $s^2\sigma\pi\pi$ ou s^2x^2yz présentent presque exactement les mêmes caractéristiques que l'état spectroscopique s^2p^3 (^4S), tandis que les états V_3 $s\sigma^2\pi\pi$ et sx^2yz montrent une augmentation de ψ^2_{2s} et une diminution corrélative de $\langle r^{-3}\rangle_{2p}$ de 5%.

- Application au calcul du rapport d'hybridation et de l'angle d'hybridation dans NO_2 et CO_2^- :

Nous avons calculé les rapports d'hybridation dans le cas de la molécule NO_2 et de l'ion CO_2^-. Ce calcul avait été fait par Ovenall et Whiffen pour CO_2^- (21) et par Atkins, Keen et Symons pour NO_2 (22) en utilisant les constantes de l'atome libre. Nous avons procédé de la même manière en employant les valeurs que nous avons obtenues pour $\psi^2_{(o)}$ et $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{moy}$ dans les états de valence appropriés.

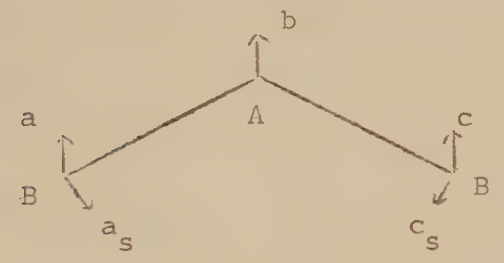
a) Structure des molécules du type AB_2 en termes d'orbitales moléculaires :

La molécule NO_2 et le radical CO_2^- possèdent tous deux une structure du type AB_2 dont Walsh a décrit à partir de règles empiriques les différentes orbitales moléculaires possibles (23). Ceci a été repris dans un travail de R. Le Goff et J. Serre (24) dont nous rappelons les idées principales :

«Outre les 3 orbitales 1s, les orbitales rencontrées dans l'ordre des énergies croissantes sont des orbitales s_1 et s_2 localisées sur les atomes B, deux orbitales du type σ (σg et σu), deux orbitales dégénérées du type πu, deux orbitales dégénérées du type πg, une orbitale pratiquement du type sp localisée sur l'atome A qui tend à se transformer en une orbitale du type s pure, toujours localisée sur A, si l'angle BAB se referme jusqu'à prendre la valeur de 90° , et du type p_π pour les molécules linéaires.

La molécule NO_2 et l'ion CO_2^- possèdent dix sept electrons de valence et appartiennent au groupe C_{2v}. Dans le cas de la molécule NO_2 on peut considérer l'atome d'azote dans l'état de valence (N, V_3, sp_z, p_x, p_y^2) et chacun des atomes d'oxygène O_1 et O_2 dans l'état de valence (O, V_2, s^2 p_x p_y p_z).

Si nous représentons la molécule AB_2 de la façon suivante (24)



a,b,c, $\perp$ plan AB_2

a_s,c_s dans plan AB_2

Les auteurs ont utilisé la notatio π pour décrire à la fois les électrons π et $\bar{\pi}$.

où seules les orbitales π sont indiquées, les 17 électrons se répartissent de la manière suivante :

- 4 électrons provenant des doublets s^2 des atomes B se répartissent dans les orbitales s_1 et s_2 localisées sur les atomes B
- 4 électrons dans les 2 orbitales σ du système
- 1 électron non apparié dans une orbitale de type sp_π centrée sur A (l'intermédiaire entre l'orbitale s pure correspondant à un angle BAB de 90°, et l'orbitale π pure correspondant à un angle de 180°).
- 8 électrons π dont 4 provenant des doublets libres a_s et c_s des oxygènes et 4 des orbitales π représentées par a, b et c. »

b) Traitement du radical CO_2^- par Ovenall et Whiffen :

Ovenall et Whiffen (21) ont étudié la structure de l'ion radical CO_2^- à partir des résultats expérimentaux obtenus par la méthode de la résonance électronique.

Ils donnent une description approximative des orbitales moléculaires de CO_2 d'après la structure électronique proposée par Mulliken (25), en les classant d'après les classes de symétrie de C_{2v}.

Symétrie	Nombre d'électrons	Description approximative
$4b_2$	0	σ antiliante
$5a_1$	0	σ antiliante
$2b_1$	0	π antiliante
$4a_1$	1	principalement pseudo π antiliante
$1a_2$	2	π non liante
$3b_2$	2	pseudo π non liante
$1b_1$	2	π liante
$3a_1$	2	pseudo π liante
$2b_2$	2	une paire libre sur O
$2a_1$	2	une paire libre sur O
$1b_2$	2	σ liante
$1a_1$	2	σ liante
	6	électrons 1s internes

Les orbitales b_1 et a_2 ont un noeud dans le plan des radicaux. Elles contiennent donc des orbitales π

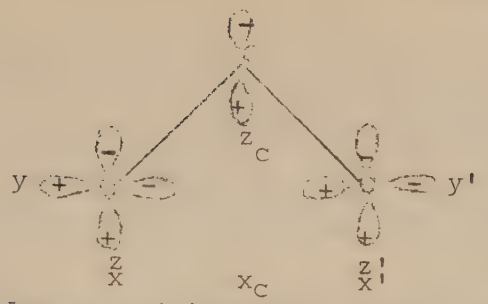
Les orbitales a_2 et b_2 ont un noeud dans le plan de symétrie perpendiculaire à la direction O-O

Les orbitales "pseudo π" a_1 sont celles qui se corrèlent avec les orbitales π du CO_2 linéaire mais ont perdu leur plan nodal dans la structure non linéaire.

L'orbitale de type $4a_1$ contenant l'électron découplé est principalement responsable des propriétés de résonance paramagnétique électronique.

On peut l'écrire sous la forme (21) :

$$l_1 s_c + l_2 z_c + l_3 (z+z') + l_4 (y-y') + l_5 (s+s')$$



x, x_C et x' sont $\perp$ aux orbitales p.

Les résultats expérimentaux obtenus par Ovenall et Whiffen (21) pour un cristal de formate de sodium sont :

Champ magnétique	Couplage sur ^{13}C en Mc/s
parallèle à l'axe de symétrie (axe b)	546
perpendiculaire au plan du formate	436
perpendiculaire à b et parallèle au plan du formate	422
valeur moyenne ou isotropique	468

Ces résultats permettent d'estimer les valeurs de l_1, l_2 et l_3 (l_4 et l_5 sont supposés petits). Nous rappelons les grandes lignes du calcul d'Ovenall et Whiffen (21) :

« 1°) le couplage isotropique ^{13}C est une mesure de la contribution s_c à $4a_1$. Il dérive du terme de Fermi (ou de contact). Il est donné par :

$$g\, g_N\, \mu_o \mu_N\, \frac{8\pi}{3}\, |\psi^2_{(o)}|$$

où g et g_N sont respectivement les facteurs de Landé pour l'électron et le noyau, et μ_o et μ_N le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire
De la valeur 468 Mc/s on tire : $\frac{8}{3}\psi^2_{(o)} = 23.6\ A^{-3}$

Cette valeur est bien supérieure à celle qu'on aurait pour une structure linéaire où l'électron célibataire est dans une orbitale π. Smith, Sorokin-Gelles et Lasher en utilisant les fonctions d'onde de Brown, Bartlett et Dun (26) et de Torrance (27) obtenues par la méthode de champ self consistant sans échange de Hartree ont obtenu 166 A^{-3} (28)

d'où $l_1^2 = \frac{23.6}{166} = 0.142$ et $\boxed{l_1 = -0.38}$

2°) La partie anisotropique du couplage est donnée, comme nous l'avons vu par

$$g\, g_I\, \mu_o\, \mu_N \quad \langle (3\cos^2 \quad -1)\, r^{-3} \rangle_{moy}$$

Il existe une légère différence entre les valeurs correspondant aux directions perpendiculaires à l'axe de symétrie

D'après Ovenall et Whiffen, ceci est du vraisemblablement à la dilatation de la densité de spin des atomes d'oxygène représentés par l_3. Cela représente la densité de spin positive dans x_c. S'il y a symétrie cylindrique suivant x nous pouvons décomposer le tenseur de la manière suivante :

$$T = \begin{vmatrix} 546 & & \\ & 422 & \\ & & 436 \end{vmatrix} = 468 \begin{vmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 78 & & \\ & -46 & \\ & & -32 \end{vmatrix} = \text{contr. isotropique} + \begin{vmatrix} 83 & & \\ & -41 & \\ & & -42 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -5 & & \\ & -5 & \\ & & + \end{vmatrix}$$

L'orbitale $4a_1$ contribue alors de 83 Mc/s au couplage anisotrope ^{13}C. Ceci est du entièrement à la densité dans z_c, les termes de recouvrement de s_c et s_c-z_c ne fournissant pas d'anisotropie.

Numériquement on a alors :

$$\langle (3\cos^2 -1) r^{-3} \rangle = 4{,}2\ \text{Å}^{-3} = \langle 2\,(z^2 - \frac{x^2+y^2}{2}) r^{-5} \rangle_{moy} = 2\,\frac{21}{21+3} \langle r^{-3} \rangle_{moy}$$

$$\text{d'où } \frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle_{moy} = 2{,}1\ \text{Å}^{-3}$$

x y z désignant les coordonnées des électrons, le noyau étant pris pour centre.

Smith, Sorokine, Gelles et Lasher ont calculé la contribution pour une orbitale 2p du carbone totalement occupée (28). Ils ont utilisé la valeur $\langle \frac{1}{r^{-3}} \rangle = 3.2\ \text{Å}^{-3}$, déduite des spectres atomiques de microonde et de radiofréquence par Barnes et Smith (29).

D'où ils tirent $l_2^2 = \frac{2.1}{3.2} = 0.66$ et $\boxed{l_2 = 0.81}$

De la valeur 10 Mc on tire de même $ax^2 = 0.08$.

l_4 et l_5 étant petits, la relation $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + l_5^2 = 1$ donne $l_3^2 \simeq 0.1$

Le rapport l_2/l_1 nous donne l'hybridation d'après la relation de Coulson (30) donnée précédemment entre l'angle et l'hybridation; le rapport $\frac{l_2}{l_1} = -2.15$ conduit à un angle $\widehat{OCO}$ de 134°. »

c) Traitement de la molécule NO_2 par Atkins, Symons et Keen (22) et par Zeldes et Livingston (31) :

Atkins, Symons et Keen ont étudié la molécule NO_2 et rapportent les différents résultats obtenus par d'autres auteurs. On peut noter que ces résultats concordent relativement sauf ceux de Bird, Baird et Williams.

../..

	milieu	Interaction hyperfine (gauss) A_x	A_y	A_z	A_{ISO}
Atkins, Symons, Keen (22)	glace (77°K)	-6.28	-7.04	13.33	56.88
Zeldes, Livingston (31)	$NaNO_2$	-5.27	-7.95	13.22	54.71
Jen, Forner, Cochran, Bowers (32)	Argon	3.6	-7.2	3.6	54.2
Farmer, Hutchinson, Mc Dowell (33)					24.60
Bird, Baird, Williams (34)	CCl_4				107.6
Bleaney, Hayes, Llewellyn (35)	$La_2Mg_3(NO_3)_2$, $24H_2O$	3.6	-7.14	6.78	60.7

Zeldes et Livingston (31) ont appliqué à NO_2 le traitement d'Ovenall et Whiffen pour CO_2^-. Ils considèrent l'orbitale 4 a_1 mise sous la forme (avec les mêmes axes que dans CO_2)

$$\Psi(4\,a_1) = a_s\,\Psi_N(2s) + a_z\,\Psi_N(2p_z) + b_1\,\Psi_O(2p_z)$$

1°) pour calculer le caractère s de l'orbitale 4 a_1 à partir du terme d'interaction isotrope les auteurs ont utilisé les valeurs de Ψ_o^2 calculées
- d'une part par Dousmanis (5) qui corrige de 8% les valeurs obtenues à partir des fonctions de Hartree Fock, cette correction empirique tenant compte de l'interaction de configuration. Ceci conduit à $a_s^2 = 0.094$
- d'autre part Smith, Sorokin, Gelles et Lasher (28) qui donnent $a_s^2 = 0.103$

2°) le tenseur (A) d'interaction hyperfine anisotrope expérimental est mis sous la forme :

$$A = \begin{vmatrix} -5.27 & & \\ & -7.95 & \\ & & 13.22 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -7.06 & & \\ & -7.06 & \\ & & 14.12 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1.78 & & \\ & -0.89 & \\ & & -0.89 \end{vmatrix} = A_1 + A_2$$

A partir des fonctions d'onde obtenues par Hartree et Hartree (19) et corrigées de 8% par Dousmanis (5) on obtient $ap^2 = 0.386$

En utilisant les résultats de Smith et coll. (28) on a $ap^2 = 0.471$.

Atkins, Symons et Keen (22) attribuent ce tenseur A_2 à la densité de spin électronique dans l'orbitale $2b_1$ qui possède un caractère $2p_x$ sur N. Ils ont refait le calcul à partir de leurs propres valeurs expérimentales en utilisant les fonctions de Dousmanis et de Smith et Coll. Tous ces résultats sont rassemblés dans le Tableau suivant ainsi que les valeurs du rapport d'hybridation $\lambda = a_p/a_s$ et de l'angle d'hybridation correspondant $\alpha = 2\ \text{Arc cos}\ (\lambda^2+2)^{-1/2}$

		as^2	ap^2	λ	α
Zeldes, Livingston (31)	a	0.094	0.386	4.04	132°
	b	0.103	0.471	4.50	134°
Atkins, Symons, Keen (22)	a	0.097	0.371	3.83	131°
	b	0.106	0.452	4.26	134°

a) à partir des valeurs de ψ_o^2 et $\langle r^{-3} \rangle$ de Dousmanis

b) à partir des résultats de Smith et Coll.

d) Résultats obtenus pour CO_2^- et NO_2 à partir de nos valeurs de ψ_o^2 et $\langle r^{-3} \rangle$

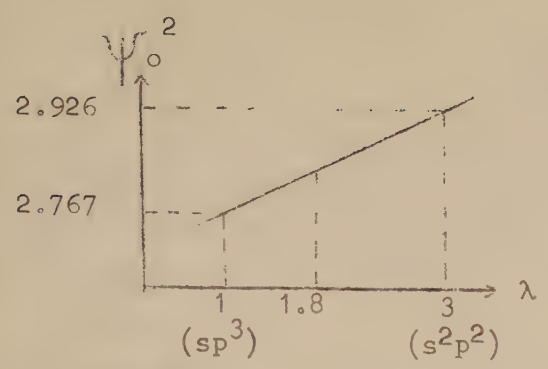
Etant donné la diversité des valeurs employées pour $\psi_{2s}^2(0)$ et $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ et le caractère assez incertain des corrections introduites par certains auteurs (5), il nous a paru bon de refaire le calcul avec nos propres valeurs de ψ_o^2 et $\langle r^{-3} \rangle_{moy}$ en essayant d'utiliser pour l'azote et le carbone l'état de valence le plus approprié.

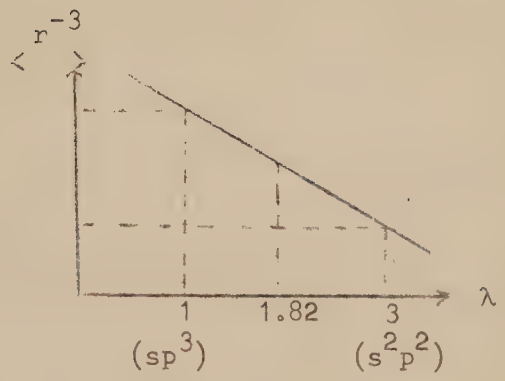
1) cas de CO_2^- :

En faisant le même calcul pour Ovenall et Whiffen avec les valeurs de ψ_o^2 et $\langle r^{-3} \rangle$ de l'atome neutre de carbone pris dans l'état d'hybridation C_{xyz} (nous avons négligé les variations de charges atomiques qui résultent de la fixation d'un électron supplémentaire sur CO_2 quand on forme le radical ion CO_2^-), nous obtenons $\lambda = 1.80$. Cette valeur ne coincide pas exactement avec celle de l'état de valence de l'état sp^3 du carbone ($\lambda = 3$). Or nous avons remarqué précédemment que ψ_o^2 et $\langle r^{-3} \rangle$ dépendent surtout du nombre d'électrons en s et p pour le même état de valence. Nous avons supposé que les constantes de couplage A et B variaient linéairement quand le carbone passe de la configuration sp^3 ($\lambda = 3$) à la configuration s^2p^2 ($\lambda = 1$). La valeur $\lambda_1 = 1.80$ trouvée nous a ainsi permis de déterminer graphiquement une nouvelle valeur de ψ_o^2 et $\langle r^{-3} \rangle$ et par conséquent de λ. En procédant par itérations, il est alors possible de trouver une valeur de λ coïncidant avec celle utilisée pour les constantes de couplage elles-mêmes.

Ceci nous a conduit à la valeur de $\boxed{\lambda = 1.77}$

../..





2) cas de NO_2 :

Nous avons utilisé les résultats expérimentaux de Zeldes et Livingston (31) en partant de l'atome neutre d'azote pris dans l'état d'hybridation $N(s^2xyz)$, ce qui a conduit à la valeur $\lambda = 2.06$. En faisant le même raisonnement que pour CO_2^- à partir des états d'hybridation $N_s{}^2{}_{xyz}$ ($\lambda = \frac{3}{2}$) et $N_{sx}{}^2{}_{yz}$ ($\lambda = 4$), nous obtenons finalement $\boxed{\lambda = 2.07}$

Les divers résultats sont rassemblés dans le Tableau suivant :

		a_{2s}^2	a_{2p}^2	λ	α	Paramètres (u.a.) $\psi_s^2(0)$	$\langle r^{-3} \rangle_{2p}$
NO_2 ref(31)	a	0.094	0.386	2.01	132°	5.0	3.3
	b	0.103	0.471	2.123	134°	4.6	2.7
ref(22)	a	0.097	0.371	1.957	131°		
	b	0.106	0.452	2.064	134°		
travail présent		0.099	0.421	2.07	133°	4.85	3.05
CO_2 ref(21)		0.142	0.660	2.13	134°	2.9	1.2
travail présent		0.148	0.461	1.77	127°	2.83	1.69

a) à partir des ψ_o^2 et $\langle r^{-3} \rangle$ de Dousmanis

b) à partir des résultats de Smith et coll.

Alors que l'angle au sommet $\widehat{ONO}$ de la molécule NO_2 n'est pas beaucoup modifié par rapport aux évaluations antérieures et reste compatible avec les données optiques (134° (36)), l'influence de l'état de valence se traduit dans le radical CO_2^- par une diminution notable de l'angle $\widehat{OCO}$. Dans le cas de CO_2^- il n'existe pas d'autres déterminations expérimentales; les seules données disponibles concernent les ions formiates dont le radical CO_2^- dérive par arrachement d'hydrogène. Il est intéressant de remarquer que l'angle $\widehat{OCO}$ du radical ion est voisin de la valeur trouvée par cristallographie dans ces composés = 121° à 127° selon le cation associé (37). Comme dans le cas des radicaux nitroxydes (38) la formation d'un radical σ par arrachement d'un hydrogène ne semble pas beaucoup modifier la stéréochimie du composé de départ.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MORTON S.R., Chem. Rv., 64, 453 (1964).

(2) BERTHIER G., A. VEILLARD et G. DEL RE, Phys. Let., 8, 313 (1964).

(3) DUNCANSON W.E., COULSON C.A., Proc. of the Roy. Soc. of Edimburgh (1944) vol.LXII, Part I n° 6.

(4) HARTREE D.R., Calculation of Atomic Structures (1957) p.47.

(5) DOUMANIS G., Phys. Rev., 97, 967 (1955).

(6) MULLIKEN R.S., J. Chem. Phys., 2, 782 (1934).

(7) MOFFIT W., Proc. Roy. Soc., A 202, 534 (1950).

(8) WHIFFEN D.H., J. Chim. Phys.,(1964), 61, 1589.

(9) CARRINGTON A., Quart. Rev. (London) 17, 67 (1963); JEN G.K., Formation and trapping of the Radicals, Acad. Press. (1960) chapitre 7.

(10) FRAENKEL G.K., "Physical Methods of Organic Chemistry" part IV, Inters. Publ., New York (1960)

(11) PAKE G.E., "Paramagnetique resonance", Benjamin, N Y (1962).

(12) CHANTRY G.W., A. HORSFIELD, J.R. MORTON, J.R. ROWLANDS et D.M. WHIFFEN, Mol. Phys., 5, 233 (1962).

(13) CLEMENTI E., ROOTHAAN C.C.J., YOSHININE M., Phys. Rev., 127, 1618 (1962).

(14) MORTON J.R., ROWLANDS J.R., WHIFFEN D.H., Nat. Phys. Laboratory Rép. n° BPR 13

(15) MAYERS D.F., Private Communication to J.R. MORTON.

(16) JUCYS, Vilnians Volstybinio Universitets Mokslo Darbai - 1947m. Gamtos ir Matematikos mokslu serija I.-t

(17) SLATER, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol.I, p.367

(18) HARTREE-HARTREE, Proc. Roy.Soc., 193, 299 (1948).

(19) HARTREE-HARTREE-SWIRLES, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A (1939) 238-229.

(20) LAYSER D., Ann. Phys., 8, 271 (1959).

(21) OVENALL et WHIFFEN, Mol. Phys., 4, 135 (1961) n° 2.

(22) ATKINS, SYMONS, KEEN, J. Chem. Soc., 2873 (1962).

(23) WALSH, J. Chem. Soc., 2266 (1953).

(24) LE GOFF R. et SERRE J., Th. Chim. Acta (Berl.), 1.66-82 (1962).

(25) MULLIKEN R.S., Canad. J. Chem., 36, 10 (1958).

(26) BROWN, BARTLETT et DUN, Phys. Rev., 44, 296 (1933).

(27) TORRANCE, Phys. Rev., 46, 388 (1934).

(28) SMITH W.V., SOROKIN P.P., GELLES I.L. et LASHER G.J., Phys. Rev., 115, 1546 (1959).

(29) BARNES, SMITH, Phys. Rev., 93, 95 (1954).

(30) COULSON C.A., Victor Henri Volume Commemoratif contribution à l'étude de la structure moléculaire, p.15 (1948).

(31) ZELDES et LIVINGSTON, J. Chem. Phys., 35, 563 (1961).

(32) JEN, FONER, COCHRAN, BOWERS, Phys. Rev., 112, 1169 (1958).

(33) FARMER, HUTCHINSON, Mc DOWELL, Fifth Internat. Symposium on Free Radicals, Uppsala, 44, 1 (1961).

(34) BIRD, BAIRD, WILLIAMS, J. Chem. Phys., 28, 738 (1958).

(35) BLEANEY, HAYES et LLEWELLYN, Nature, 179, 140 (1957).

(36) BIRD, J. Chem. Phys., 25, 1040 (1956); MOORE.J., opt. Soc. Am., 43, 1045 (1953).

(37) ZACHARIASEN, J. Am. Chem. Soc., 62, 1011 (1940); Tables of Interatomic distances and configurations in molecules and ion. The chemical Society, London.

(38) BERTHIER G., H. LEMAIRE, A. RASSAT et A. VEILLARD, Th. Chim. Acta, 3, 213 (1965).

(39) LEFEBVRE R., J. MARUANI, J. Chem. Phys., 42, 1480 (1965).

(40) STONE A.J., Mol. Phys., 7, 311 (1963).

(41) FROESE C., Proc. Camb. Phil. Soc., 53, 206 (1957).

(42) CLEMENTI C., J. Chem. Phys., 38, 996 (1963).

(43) HERMAN F. et SKILLMAN S., Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963).

(44) FROESE C., J. Chem. Phys., 47, 4010 (1967); Proc. Roy. Soc., 90, 39 (1967).

CHAPITRE II

CALCUL DANS L'APPROXIMATION DES ELECTRONS π DE L'INTERACTION DIPOLAIRE SPIN SPIN POUR DES MOLECULES DANS L'ETAT TRIPLET.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été faits au Laboratoire de Biochimie théorique de Paris, d'une part sous la direction de Mme PULLMAN qui m'a proposé ce sujet et d'autre part en collaboration avec B. LEVY *

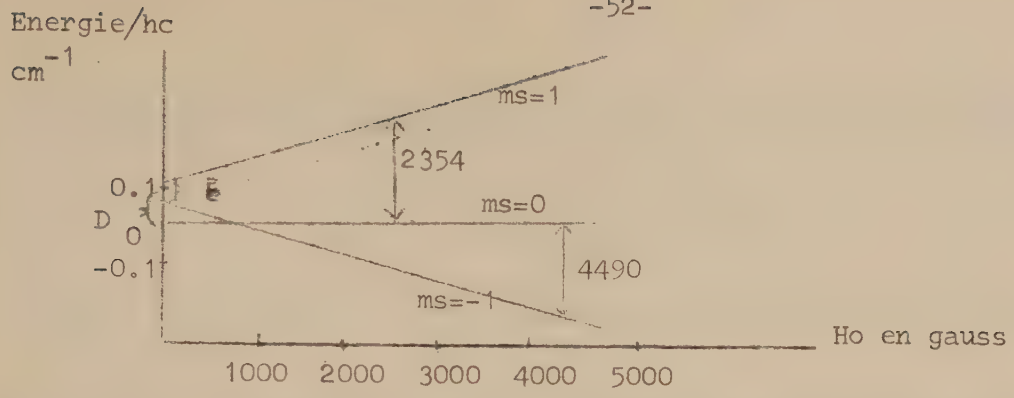
I. LE PHENOMENE PHYSIQUE ET LE FORMALISME :

Cette partie a été exposée en détail par Weissbluth (1). Nous pouvons trouver dans ce livre de nombreuses références. Nous en donnons ici les grandes lignes :

D'une façon générale les molécules qui possèdent un nombre pair d'électrons sont dans leur état fondamental des molécules à couches complètes de moment magnétique nul. Il n'existe que peu d'exceptions telles que la molécule d'oxygène ou les carbènes dont l'état fondamental est un état triplet. Ces molécules à couches complètes peuvent être excitées de façon que l'un des électrons de la plus haute orbitale occupée dans l'état fondamental soit promu dans la plus basse orbitale libre. Chacun des deux électrons célibataires pouvant prendre les nombres quantiques magnétiques de spin -1/2 ou +1/2, il y a donc 4 manières d'obtenir le nombre quantique magnétique total $M_s = M_{s1} + M_{s2}$. La molécule peut alors avoir un spin total $S = 0$ (avec $M_s=0$) ou un spin $S = 1$ avec trois valeurs de nombre quantique magnétique de spin $M_s = +1$, $M_s = 0$ et $M_s = -1$. La multiplicité $2S+1$ nous indique que l'on a affaire soit à un état singulet ($2S+1 = 1$) soit à un état triplet ($2S+1 = 3$). Dans un certain nombre de cas, la durée de vie de ce premier état triplet excité est assez longue (ex = phosphorescence) et l'on dit que la transition de l'état triplet à l'état fondamental est "interdite". Ces molécules dans l'état triplet possèdent alors 3 niveaux d'énergie dégénérés. La dégénérescence peut être totalement levée en présence d'un champ magnétique externe (effet Zeeman) et partiellement levée, même en absence de champ externe, grâce à l'interaction spin-spin entre les deux électrons découplés. Ce phénomène est illustré sur le schéma suivant dans le cas du naphtalène (2) (Le champ est dirigé suivant l'axe z $\perp$ au plan moléculaire).

---

*. Ecole Normale Supérieure - Laboratoire de Chimie. PARIS



Dans le cas du schéma ci-dessus, la dégénérescence est totalement levée. Lorsque la molécule possède des axes x et y équivalents, la séparation E est nulle. La dégénérescence n'est alors que partiellement levée.

L'hamiltonien peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = g\,\mu_o\,H.S. + \mathcal{H}_{dipolaire}$$

a) L'hamiltonien spin-spin :

Considérons tout d'abord le cas de 2 électrons non appariés. Les résultats sont alors généralisables à un déterminant à 2 électrons non appariés. Nous avons discuté dans la partie de ce chapitre intitulée 'Calcul par double perturbation de l'interaction dipolaire spin-spin dans les molécules' le cas des configurations mono et diexcitées par rapport au premier triplet.

L'interaction dipolaire entre le spin $\$(1)$ et le spin $\$(2)$ des électrons découplés 1 et 2 peut se traduire par l'hamiltonien (3,4) :

$$\mathcal{H}_{dipolaire} = \mathcal{H}' = g^2\beta^2 \quad \$(1)\,Q\,\$(2) = \frac{g^2\beta^2}{r^3}\left[\$(1)\,\$(2) - 3\frac{[\$(1)r \quad \$(2)r]}{r^2}\right]$$

où Q est un tenseur symétrique de trace nulle de la forme :

$$Q = \begin{vmatrix} \frac{r^2-3x_1^2}{r^5} & \frac{-3x_1x_2}{r^5} & \frac{-3x_1x_3}{r^5} \\ \frac{-3x_2x_1}{r^5} & \frac{r^2-3x_2^2}{r^5} & \frac{-3x_2x_3}{r^5} \\ \frac{-3x_3x_1}{r^5} & \frac{-3x_3x_2}{r^5} & \frac{r^2-3x_3^2}{r^5} \end{vmatrix}$$

x_i (i=1,2,3) correspond aux coordonnées de l'électron

Si nous développons l'expression de l'hamiltonien $\mathcal{H}'$

$$\mathcal{H}' = \frac{g^2\beta^2}{r^3}\left\{ s_1(1)s_1(2)\left(1-\frac{3x_1^2}{r^2}\right) + s_2(1)s_2(2)\left(1-\frac{3x_2^2}{r^2}\right) + s_3(1)s_3(2)\left(1-\frac{3x_3^2}{r^2}\right)\right.$$

$$- 3\left[S_1(1)S_2(2) + S_2(1)S_1(2)\right]\frac{x_1x_2}{r^2} - 3\left[S_1(1)S_3(2)+S_3(1)S_1(2)\right]\frac{x_1x_3}{r^2} - 3\left[S_2(1)S_3(2) + S_3(1)S_2(2)\right]\frac{x_2x_3}{r^2}\Bigg\}$$

où Si(j) i = 1,2,3 ; j = 1,2 correspond à l'une des composantes i du spin de l'électron j.

Etant donné le caractère tensoriel de l'opérateur spin-spin, on peut faire un changement d'axes qui permet d'éliminer les termes non diagonaux. Soient x, y, z les axes principaux correspondant au tenseur diagonal et $\mathcal{H}_p'$ l'opérateur transformé

$$\mathcal{H}_p' = \frac{g^2\beta^2}{r^3}\left[S_x(1)S_x(2)\ (1-\frac{3x^2}{r^2}) + S_y(1)S_y(2)\ (1-\frac{3y^2}{r^2}) + S_z(1)S_z(2)\ (1-\frac{3z^2}{r^2})\right]$$

soit encore

$$\mathcal{H}_p' = \frac{g^2\beta^2}{r^3}\left\{\left[\frac{3}{2}\,S_z(1)S_z(2) - \frac{1}{2}\,\$(1)\$(2)\right](1-\frac{3z^2}{r^2}) + \frac{3}{2}\left[S_x(1)S_x(2) - S_y(1)S_y(2)\right](\frac{y^2-x^2}{r^2})\right\}$$

si nous écrivons :

Si = Si(1)+Si(2) on a les relations $\$(1)\ \$(2) = 1/4$

$$Si(1)\ Si(2) = 1/2\ Si^2 - 1/4$$

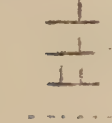
d'où l'on peut tirer

$$\mathcal{H}_p' = g^2\beta^2\left[(\frac{1}{2}\,Sx^2-\frac{1}{4})\ (\frac{r^2-3x^2}{r^5}) + (\frac{1}{2}\,S_y^2-\frac{1}{4})\ (\frac{r^2-3y^2}{r^5}) + (\frac{1}{2}\,S_z^2-\frac{1}{4})\ (\frac{r^2-3z^2}{r^5})\right]$$

ou encore

$$\boxed{\mathcal{H}_p' = g^2\beta^2\left[(\frac{3}{4}Sz^2-\frac{1}{2})\ (\frac{r^2-3z^2}{r^5}) + \frac{3}{4}\ (Sx^2-Sy^2)\ (\frac{y^2-x^2}{r^5})\right]}$$

b) <u>la fonction d'onde de l'état triplet et la matrice hamiltonienne spin-spin</u> :



Si nous considérons l'état triplet obtenu à partir de la promotion d'un électron de la $k^{ième}$ orbitale dans la $l^{ième}$ orbitale, les fonctions d'onde fonctions propres du spin total S^2 et de la composante de spin total Sz pour la valeur S=1 peuvent s'écrire :

$$^3\Psi_{kl} = \begin{cases} \left|\varphi_1(1)\,\overline{\varphi_1}(1')\,\varphi_2(2)\,\overline{\varphi_2}(2')\ldots\ldots\ \varphi_k\,\alpha(k)\,\varphi_l\,\alpha(1)\right| \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\varphi_1(1)\,\overline{\varphi_1}(1')\,\varphi_2(2)\,\overline{\varphi_2}(2')\ldots\ldots\ \left[\varphi_k\,\alpha(k)\varphi_l\beta(1)+\varphi_k\beta(k)\varphi_l\alpha(1)\right]\right. \\ \left|\varphi_1(1)\,\overline{\varphi_1}(1')\,\varphi_2(2)\,\overline{\varphi_2}(2')\ldots\ldots\ \varphi_k\,\beta(k)\,\varphi_l\,\beta(1)\right| \end{cases}$$

D'après le théorème établi par Mc Connell (5) les couches complètes ne contribuent pas au dédoublement à champ nul. C'est pourquoi en absence de dégénérescence d'orbital nous nous bornerons dans la suite de ce paragraphe à considérer seulement la fonction d'onde décrivant les deux électrons non appariés.

Si on définit (1)

$$\varphi_a(1,2) = 1/2\left[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)\right]$$

et

$$T+1 = \alpha(1)\,\alpha(2)$$

$$To = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\,\beta(2) + \beta(1)\,\alpha(2)\right]$$

$$T-1 = \beta(1)\,\beta(2)$$

on peut mettre les trois composantes de la fonction d'onde de l'état triplet sous la forme :

$$^3\psi = \begin{cases} \varphi_a(1,2)\ T+1 \\ \varphi_a(1,2)\ To \\ \varphi_a(1,2)\ T-1 \end{cases}$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien spin-spin de $\mathcal{H}'$ dans la base $\varphi_a(1,2)\ T+1$, $\varphi_a(1,2)\ To$, $\varphi_a(1,2)\ T-1$ s'écrivent :

	$\varphi_a(1,2)T+1$	$\varphi_a(1,2)To$	$\varphi_a(1,2)T-1$
$\varphi_a(1,2)T+1$	$+\frac{1}{4}g^2\beta^2\langle\varphi_a(1,2)\vert\left(\frac{r^2-3x_3^2}{r^5}\right)\vert\varphi_a(1,2)\rangle$	0	$-\frac{3}{4}g^2\beta^2\langle\varphi_a(1,2)\vert\left(\frac{x_1^2-x_2^2}{r^5}\right)\vert\varphi_a(1,2)\rangle$
$\varphi_a(1,2)To$	0	$-\frac{1}{2}g^2\beta^2\langle\varphi_a(1,2)\vert\left(\frac{r^2-3x_3^2}{r^5}\right)\vert\varphi_a(1,2)\rangle$	0
$\varphi_a(1,2)T-1$	$-\frac{3}{4}g^2\beta^2\langle\varphi_a(1,2)\vert\frac{x_1^2-x_2^2}{r^5}\vert\varphi_a(1,2)\rangle$	0	$\frac{1}{4}g^2\beta^2\langle\varphi_a(1,2)\vert\left(\frac{r^2-3x_3^2}{r^5}\right)\vert\varphi_a(1,2)\rangle$

L'expression de ces éléments de matrice est générale quelque soient les axes utilisés. Elle est donc valable en particulier pour les axes x, y et z qui diagonalisent le tenseur spin-spin. Dans ce système si nous définissons :

$$D = \frac{3}{4}\,g^2\beta^2 \left\langle \varphi_a(1,2) \mid (r^2-3z^2)/r^5 \mid \varphi_a(1,2) \right\rangle$$

$$E = \frac{3}{4}\,g^2\beta^2 \left\langle \varphi_a(1,2) \mid (y^2-x^2)/r^5 \mid \varphi_a(1,2) \right\rangle$$

la matrice se met alors sous la forme :

$$\begin{vmatrix} D/3 & 0 & E \\ 0 & -2D/3 & 0 \\ E & 0 & D/3 \end{vmatrix}$$

Dans cette base, la matrice n'est pas diagonale. On peut faire un changement de base qui la diagonalise en prenant comme fonctions (6) :

$\varphi_a(1,2)\, T_1$, $\varphi_a(1,2)\, T_2$ et $\varphi_a(1,2)\, T_3$ ou

$$T_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\,(T_{+1}-T_{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\left[\beta(1)\beta(2) - \alpha(1)\alpha(2)\right]$$

$$T_2 = \frac{i}{\sqrt{2}}\,(T_{+1}+T_{-1}) = \frac{i}{\sqrt{2}}\,\left[\beta(1)\beta(2) + \alpha(1)\alpha(2)\right]$$

$$T_3 = To = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\left[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right]$$

Ces nouvelles fonctions sont fonctions propres de S^2 mais pas de Sz. La matrice se met alors sous la forme :

$$\begin{vmatrix} \frac{D}{3}-E & 0 & 0 \\ 0 & \frac{D}{3}+E & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2D}{3} \end{vmatrix}$$

avec

$$\frac{D}{3}-E = \frac{1}{2}\,g^2\beta^2 \left\langle \varphi_a(1,2) \left| \frac{3x^2-r^2}{r^5} \right| \varphi_a(1,2) \right\rangle = X$$

$$\frac{D}{3}+E = \frac{1}{2}\,g^2\beta^2 \left\langle \varphi_a(1,2) \left| \frac{3y^2-r^2}{r^5} \right| \varphi_a(1,2) \right\rangle = Y$$

$$-\frac{2D}{3} = \frac{1}{2}\,g^2\beta^2 \left\langle \varphi_a(1,2) \left| \frac{3z^2-r^2}{r^5} \right| \varphi_a(1,2) \right\rangle = Z$$

Les valeurs propres X, Y et Z sont telles que X + Y + Z = 0

c) l'hamiltonien de spin :

L'hamiltonien de spin est obtenu par intégration sur les variables d'espace, en gardan alors un opérateur qui agit seulement sur les fonctions de spin . Suivant les formes de $\mathcal{H}'$ utilisé on obtient alors :

$$\mathcal{H}_{spin} = \left\langle \varphi_a(1,2) \left| \mathcal{H}' \right| \varphi_a(1,2) \right\rangle = -\left[XSx^2 + YSy^2 + ZSz^2\right]$$

$$= D\,(Sz^2 - \tfrac{1}{3}\,S^2) + E\,(Sx^2 - Sy^2)$$

dont les valeurs propres sont également X, Y et Z.

d) Interaction dans un champ magnétique externe :

L'hamiltonien total s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = g\,\beta\,\$\,\mathbb{H} + D(Sz^2 - \tfrac{1}{3}\,S^2) + E\,(Sx^2 - Sy^2)$$

Si nous considérons les axes qui diagonalisent le tenseur spin-spin et si le cham

magnétique est défini par les angles Θ et φ tels que $\begin{cases} H_x = H \sin\theta \cos\varphi \\ H_y = H \sin\Theta \sin\varphi \\ H_z = H \cos\Theta \end{cases}$

La matrice Hamiltonienne dans la base des fonctions propres de spin T_1, T_2 et T_3 est alors :

$$\mathcal{H} = \begin{vmatrix} X & -ig\beta H\cos\Theta & ig\beta H\sin\Theta\sin\varphi \\ ig\beta H\cos\Theta & Y & -ig\beta H\sin\Theta\cos\varphi \\ -ig\beta H\sin\Theta\sin\varphi & ig\beta H\sin\Theta\cos\varphi & Z \end{vmatrix}$$

dont l'équation séculaire est :

$$\varepsilon^3 - \varepsilon(g\beta H)^2 - (XY+XZ+YZ) + (g\beta H)^2\left[X\sin^2\Theta\cos^2\varphi + Y\sin^2\Theta\sin^2\varphi + Z\cos^2\Theta\right] - XYZ$$

dont les solutions dans le cas particulier où H est parallèle à l'axe Z est illustré par le diagramme précédemment donné.

II. CALCUL DES PARAMETRES D ET E DE L'INTERACTION DIPOLAIRE SPIN-SPIN :

Nous avons calculé les paramètres D et E à partir de fonctions d'onde obtenues par différents types d'approximations (1ère Partie). Les orbitales moléculaires étant exprimées comme une combinaison d'orbitales atomiques, l'expression $\langle \varphi_a(1,2) | \begin{matrix} D_{op} \\ E_{op} \end{matrix} | \varphi_a(1,2) \rangle$ avec $\varphi_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)\right]$ pe

se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{2}\Big[\sum_p c_{1p}\chi_p(1)\sum_q c_{2q}\chi_q(2) - \sum_r c_{2r}\chi_r(1)\sum_s c_{1s}\chi_s(2)\Big| \begin{matrix} D_{op} \\ E_{op} \end{matrix} \Big[\sum_k c_{1k}\chi_k(1)\sum_l c_{2l}\chi_l(2) - \sum_m c_{2m}\chi_m(1) \sum_n c_{1n}\chi_n(2)\Big]$$

Nous voyons qu'il intervient des intégrales atomiques d'interaction dipolaire spin-spin multicentriques de type $\langle \chi_p(1)\chi_q(2) | \begin{matrix} D_{op} \\ E_{op} \end{matrix} | \chi_k(1)\chi_l(2) \rangle$

L'expression peut se récrire :

$$\langle \varphi_a(1,2) | \begin{matrix} D_{op} \\ E_{op} \end{matrix} | \varphi_a(1,2) \rangle = \frac{1}{2}\sum_{pqkl}(c_{1p}c_{2q} - c_{2p}c_{1q})(c_{1k}c_{2l} - c_{2l}c_{1l})\langle \chi_p\chi_q | \begin{matrix} D_{op} \\ E_{op} \end{matrix} | \chi_k\chi_l \rangle$$

Dans tout notre travail, nous avons fait l'hypothèse que la contribution des intégrales multicentriques étant faible devant celle des intégrales bicentriques (la contribution des intégrales monocentriques étant nulle par les coefficients correspondants).

Dans un premier temps, nous avons cherché une formule semi-empirique permettant d'obtenir par des calculs simples les intégrales bicentriques $\left[\langle pp| \overset{D_{op}}{E_{op}} |qq\rangle - \langle pq| \overset{D_{op}}{E_{op}} |pq\rangle\right]$. Nous avons aussi trouvé qu'il était possible d'avoir des résultats en bon accord avec les valeurs expérimentales en utilisant des fonctions d'onde construites à partir d'une seule configuration, dans l'approximation du type PARISER-PARR, en accroissant artificiellement les valeurs des intégrales. Cette partie est exposée dans l'article intitulé "on the possibilities of semi-empirical calculations of zero Field splitting parameters".

Ensuite en calculant exactement ces intégrales atomiques bicentriques d'interaction dipolaire spin-spin (ce calcul ayant été fait à partir du programme mis au point par B. LEVY, les orbitales atomiques de base étant du type Gaussien), nous avons comparé les résultats obtenus avec des fonctions d'onde SCF, SCFCM et UHF. Ceci est exposé dans la partie "zero field splitting parameters in heterocyclic molecules - Calculations using SCF, SCFCM and UHF wave functions". Les résultats essentiels concernent les grandeurs relatives obtenues suivant les types d'approximations, les orientations des axes qui symétrisent l'hamiltonien spin-spin. Afin de déterminer dans quelle mesure les résultats obtenus dépendent de la paramétrisation introduite, nous avons fait quelques essais en faisant varier les paramètres de coeur monoélectroniques α, et de résonance β (1ère Partie).

Nous avons également étudié la contribution des états diexcités par la méthode de la double perturbation. Cette partie est exposée dans "Calcul par double perturbation de l'interaction dipolaire spin-spin dans les molécules". Ceci a été fait en collaboration avec B. LEVY. Le développement des expressions des termes d'interaction entre les états excités, la mise au point du programme et l'exploitation ont été exécutés entièrement en commun. La partie concernant les orbitales localisées a été faite par B. LEVY seul. Elle est néanmoins exposée dans ce travail pour la cohésion de l'ensemble.

INTERNATIONAL JOURNAL OF QUANTUM CHEMISTRY, VOL. 1 s, 251–259 (1967)

On the Possibilities of Semiempirical Calculations of Zero-Field Splitting Parameters*

A. PULLMAN AND E. KOCHANSKI
Institut de Biologie Physico-Chimique, 13, rue Pierre Curie, Paris 5e

1. Introduction

The zero-field splitting (ZFS) parameters D and E, which can be determined from the analysis of electron spin resonance spectra on triplet states [1], may be evaluated on the basis of a first-order perturbation treatment of the spin–spin interaction [2–5]. A number of calculations have been performed in the last decade using as zeroth-order wave functions different combinations of Slater [illegible] molecular orbitals, using either closed-shell ground state [6–9], open-shell triplet state [8a–10] or unrestricted Hartree–Fock [illegible] From all the papers quoted and in particular from the very careful [illegible] and [10] it appears clearly that configuration mixing in the zeroth-order triplet wave function is a strong requirement for the obtention of the right order of magnitude of the ZFS parameters, at least when accurate values of the atomic integrals are used. The prospects for simple semiempirical evaluations in this domain seemed indeed very dull.

Engaged in the evaluation of the ZFS parameters in large heteromolecules on the basis of the more or less refined wave functions recently obtained in our laboratory [12–14], we have been led to investigate more carefully the possibilities of semiempirical calculations in this field. The only simple calculation of this sort, to our knowledge, is a recent evaluation of D and E for the thymine anion, orotic acid and 5-methylcytosine, using simple products of spin densities and averages in r^{-3} for the integrals, assuming that the p_z orbitals could be replaced by two punctual half-dipoles located 0.7 Å above and below the nodal plane [15]. The Hückel spin densities were used, configuration mixing was *not* introduced and surprisingly good results were obtained.

We report here the results of our investigation which leads to clear-cut conclusions on the [illegible] of the point-dipole approximation, on the inadequacy of using simple products of atomic spin densities and on the possibilities of semiempirical calculations of ZFS parameters in general.

* This work was supported by grant No. 60.34.270.00480.75.0. of the Direction des Recherches et Moyens d'Essai.

2. Theoretical Expressions

Let us briefly recall the necessary notations:

In the case of a single-configuration wave function of the triplet state built by excitation of one electron from the orbital φ_i of the closed-shell ground state to one of the virtual orbitals φ_j the expression of the zero-field splitting parameters reduces to [3b]

$$\begin{pmatrix} D \\ E \end{pmatrix} = \tfrac{3}{4} g^2 \beta^2 \left\langle \Psi(1, 2) \left| \begin{matrix} \mathscr{D}_{\text{op}} \\ \mathscr{E}_{\text{op}} \end{matrix} \right| \Psi(1, 2) \right\rangle \tag{1}$$

where $\Psi(1, 2)$ is the antisymmetric orbital part relating to the uncoupled electrons:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_i(1)\varphi_j(2) - \varphi_j(1)\varphi_i(2)] \tag{2}$$

with

$$\mathscr{D}_{\text{op}} = \frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} \qquad \mathscr{E}_{\text{op}} = \frac{y_{12}^2 - x_{12}^2}{r_{12}^5} \tag{3}$$

In the usual LCAO approximation of the molecular orbitals

$$\varphi_i = \sum_r c_{ir} \chi_r \tag{4}$$

equation (1) becomes

$$\begin{pmatrix} D \\ E \end{pmatrix} = \tfrac{3}{4} g^2 \beta^2 \sum_{p,q,r,s} c_{ip} c_{jq} c_{ir} c_{js} [(pr \mid qs) - (ps \mid qr)] \tag{5}$$

where

$$(pr \mid qs) = \left\langle \chi_p(1)\chi_r(1) \begin{pmatrix} \mathscr{D}_{\text{op}} \\ \mathscr{E}_{\text{op}} \end{pmatrix} \chi_q(2)\chi_s(2) \right\rangle \tag{6}$$

In their recent very careful study, Godfrey, Kern and Karplus [9] have shown that the parameter E was extremely sensitive to the inclusion or neglect of multi- [illegible] a maximum inaccuracy of 10% was introduced in the D values by dropping all but two-center Coulomb terms in the calculation

Starting with these premises we shall: (a) limit our discussion to the D values; (b) take as a correct expression for D (in the single-configuration approximation) (5) limited to the two-center Coulomb terms, namely

$$D = \tfrac{3}{4} g^2 \beta^2 \sum_{p,q} (c_{ip} c_{jq} - c_{iq} c_{jp})^2 (pp \mid qq) \tag{7}$$

For a matter of convenience we shall use the notation

(8) $$d_{pq} = [illegible]$$

so as to write

(9) $$D = \tfrac{3}{4} g^2 \beta^2 \sum d_{pq} (pp \mid qq)$$

Let us now examine the possibilities of using approximations to evaluate this expression.

3. The Point-Dipole Approximation

The replacement of the two-center Coulomb integrals

(10) $$(pp \mid qq) = \left\langle \chi_p(1) \chi_p(1) \left| \frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} \right| \chi_q(2) \chi_q(2) \right\rangle$$

by [illegible] expression, assimilating the p_z atomic distribution by two point [illegible] charges located above and below the molecular plane has been used at large interatomic separations by Hameka [4], McWeeny [5a] and Higuchi [6a]. It was always, however, merely considered as a poor substitute for exact integral values.

In this approximation, it is easily seen that an integral $(pp \mid qq)$ reduces to

(11) $$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{r_3} + \frac{r^2 - 2d^2}{(r^2 + d^2)^{5/2}}\right)$$

where r is the distance of the atomic centers p and q and d is the vertical distance of the point charges. The choice of $d = 1.4$ Å corresponds to the vertical distance of the centers of the two uniformly charged spheres taken as representing the p_z orbitals of carbon [16]. The values of expression (11) for $d = 1.4$ Å are given as a function of r_{pq} in Table I together with the corresponding values of the exact integrals.[1] It is seen from the comparison that the point-dipole approximation is a rather good approximation to the correct integrals even down to $r = 1.60$ Å. It is practically only for adjacent atoms that it overemphasizes the interaction. There, the discrepancy is of about 0.026 cm^{-1} per carbon–carbon bond. Thus, except for these adjacent pairs, the point-dipole approximation roughly parallels the exact integrals. Moreover, since the largest d_{pq} values are only exceptionally higher than 0.2 (see below), the increase in the calculated D values for a given molecule due to the overestimation of the Coulomb integrals for adjacent pairs could hardly reach 0.01 cm^{-1} (for naphthalene, it would amount to 0.006 cm^{-1}) This is small with respect to the experimental value, 0.100 cm^{-1} [17]).

[1] The exact values have been kindly calculated for us by Miss Diana Capelo, who has programmed the general expression given in [7b].

Table I. The $\langle pp | \mathcal{D}_{op} | qq \rangle$ integrals.[a]

r (Å)	Point-dipole approximation	Equation (12)	Exact value
1.40	0.195 90	0.167 50	0.169 80
1.60	0.138 34	0.135 22	0.139 72
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.113 31
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.091 7[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.055 64
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.035 74
[illegible]	[illegible]	0.024 [illegible]	0.024 [illegible]
[illegible]	[illegible]	0.017 08	0.016 [illegible]
[illegible]	[illegible]	0.012 41	[illegible]

[a] All values are in cm^{-1}, the factor $\frac{3g\beta^2}{4\,hc}$ is included in the integral.

In fact, a still better fit of the theoretical curve can be obtained by replacing the point-dipole expression (11) by

$$\frac{1}{(r^2 + d^2)^{3/2}} \qquad (12)$$

with the same value of d. The corresponding values for carbon are shown in Table I. Thus it would seem preferable to use expression (12) rather than the point-dipole formula in case an approximation to the exact Coulomb integrals is [illegible].

4. The Use of Products of Spin Densities

Clearly, the use of the point-dipole approximation in (7) for D is not liable to affect the final result by an order of magnitude.

[illegible] is then the effect of replacing the correct expression for d_{pq} by a $\rho_p \rho_q$ [illegible]

[illegible] the local spin density in the [illegible]

(13) [illegible]

Thus, a very simple manipulation on (8) and (13) shows that the exact d_{pq} expression can be rewritten

(14) [illegible]

The second term corresponds to the nondiagonal element of the spin-density matrix in the formulation used by Amos and Snyder [11].

In alternant hydrocarbons, this second term vanishes each time p and q belong to two different sets (starred and unstarred) since if $c_{jp} = c_{jp}$, then $c_{jq} = -c_{iq}$. In these cases one may therefore write

$$d_{pq} = \rho_p \rho_q \quad \text{for} \quad p^* q \text{ pairs}$$

[illegible], however, d_{pq} vanishes on account of the identity of the [illegible] for the same set.[2] In fact, the second term in (14) then [illegible] identical to $\rho_p \rho_q$. Thus, for such pairs the use of the $\rho_p \rho_q$ approximation introduces terms where there should not be any. The sum of these parasite contributions to the D value amounts to 0.029 cm^{-1} in naphthalene.

The situation is slightly different in nonalternant hydrocarbons or hetero[illegible]. Here, no cancellation occurs since no relation exists between the coefficients of the highest occupied and of the lowest empty molecular orbitals. It is clear from (14) that the $\rho_p \rho_q$ approximation will always yield larger D values than the correct expression for d_{pq}. In fact, the variation may sometimes be as large as the order of magnitude of D itself: an illustration of this situation is shown in Table II, in which we have reproduced the d_{pq} elements and the corresponding $\rho_p \rho_q$ products, for [illegible] pairs in [illegible] and [illegible] Hückel coefficients). We have made such comparisons for a number of molecules both with [illegible] and [illegible]. In agreement with the previous discussion the differences observed can be very large but vary widely from one molecule to the other.

It is thus quite clear that *in certain cases* the $\rho_p \rho_q$ approximation may *artificially increase* the calculated D value so as to reproduce the experimental data, even though used with exact or semiexact integral values, while the use of the correct d_{pq} coefficients would yield much smaller values of D.

3. A Possibility of Semiempirical Approach

As we have recalled in the introduction, when exact values both for d_{pq} and $\langle pp \mid qq \rangle$ are used in the single-configuration expression, the calculated D values are too small and configuration mixing is necessary. Obviously, the mixing of all configurations decreases the contrast in the odd-electron distribution by using all the possible orbitals instead of two only. This, on an average, seems to increase the amount of close interactions[3] thus increasing the final D value. The previous discussions show that the $\rho_p \rho_q$ approximation, artificially increasing the D values, can sometimes yield the right answer, but not always.

---

[2] This last feature has been noted by Boorstein and Gouterman [7a].

[3] By close interaction we mean here not only 1–2 interactions but also 1–3 (when they occur) and [illegible]

Table II. Comparison of $p_t p_q$ and d_{pq} values.

	q	t = 1	2	3	4	5	6	7	8	9
[illegible]										
[illegible]	2	[illegible]								
	3	[illegible]	[illegible]							
	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]						
	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]					
[illegible]	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.1860				
	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]			
	8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0100		
	9	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0040	0.0071	[illegible]
	[illegible]	[illegible]								
	[illegible]	0.0867	[illegible]							
	[illegible]	0.0518	[illegible]	[illegible]						
	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0665					
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0817				
	7	[illegible]	0.0005	[illegible]	0.0021	0.0121	0.0275			
	[illegible]	[illegible]	0.0001	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0056		
	[illegible]	[illegible]	0.0000	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0018	0.0004	0.0001	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0275	0.0018	0.0003	0.0001
[illegible]										
	[illegible]	0.0052								
	[illegible]	0.0112	0.0005							
	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]						
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]					
[illegible]	[illegible]	0.2078	0.0097	0.0208	0.0588	0.1634				
	[illegible]	0.0505	0.0023	0.0050	0.0143	[illegible]	[illegible]			
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0019	0.0055	0.0343	0.0363	[illegible]		
	[illegible]	0.0447	[illegible]	0.0001	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0007	
	[illegible]	0.0311	0.0014	0.0031	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0054	0.0011
	[illegible]	[illegible]								
	[illegible]	[illegible]	[illegible]							
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]						
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]					
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]				
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]			
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0065	[illegible]	0.0018	[illegible]	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0029	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.0039	0.0010

Another way of obtaining this effect in a more regular fashion would be to use the single-determinant description with exact d_{pq} values, but with *artificially-increased values* of the Coulomb integrals for close interaction.

We have found that one way of achieving this result is the use of the approximation

$$\langle pp \mid qq \rangle \approx \frac{1}{2}\left[\frac{1}{r_s} + \frac{1}{(r^2 + 1.96)^{3/2}}\right] \tag{15}$$

with r equal to the separation of the atoms p and q. The results for naphthalene, anthracene, phenanthrene and pyrene given in Table III show a very good

TABLE III. Comparison of calculated and experimental D values (cm^{-1}).

Compound	D_{calc} (equation 15)		D_{exp}[b]
	Hückel	SCF	
Naphthalene	0.103		0.099 [17]
Phenanthrene	0.098		0.101 [17]
Anthracene	0.067		0.072 [10]
Pyrene	0.064		0.066 [19]
Thymine	0.180	0.180	
Thymine ion	0.180		0.198(D^*)[a]
Guanine	0.135	0.151	0.141 [15]
Adenine	0.118	0.121	0.121 [15]
Indole	0.117	0.129	0.114 [20]
Alloxazine	0.077		0.069 [21]
Isoalloxazine	0.070		0.055 [21]

[a] D^* is $(D^2 + 3E^2)^{1/2}$; the D value is not yet available for this molecule [15].
[b] The numbers in brackets refer to the reference numbers.

agreement with the experimental D values. We thus felt encouraged to use the same approximation in a tentative evaluation of D for a certain number of heteromolecules. The results are given in Table III. It is seen that the trend in the experimental data is very satisfactorily reproduced both with Hückel coefficients [18] and SCF [12] coefficients. Both the order of magnitude of D as well as its relative order in the different compounds are obtained. In agreement with experiment, the D value of the thymine anion appears as very high and guanine has a larger D value than adenine. The Hückel and the SCF coefficients yield the same order although the values are slightly higher in the SCF approximation. The identity of the D values for thymine and its anion is interesting and seems confirmed by recent measurements [22]. The fact that D for guanine appears of the correct order of magnitude may *perhaps* indicate that its triplet structure is rather well approximated by the lowest SCF configuration. (See [23] for a discussion.)

We would like, however, to insist on the fact that this way of calculating D is no more than a "fitting formula" in the sense recently used by Clementi [24]. Although we certainly agree with his opinion that the practical value of such procedures is unquestionable, we do not forget the necessity of keeping in mind what they indeed cover, and we advise the reader to do the same. In particular, we feel that a satisfactory D value obtained by such a procedure does not necessarily show that the wave function used for the triplet is correct.

Refined calculations of the D values are in progress for the compounds of Table III using exact values of the integrals with SCFCM and UHF wave functions and a detailed discussion of the different approximations and of their interconnections will be given elsewhere [25].

6. Conclusion

Let us summarize the conclusions as follows:

[1]. The point-dipole approximation to the Coulomb integrals is not as bad as implied in the literature. A still better approximation can be obtained by an $(r^2 + d^2)^{-3/2}$ dependence.

[2]. The use of spin-density products for calculating D is to be avoided.

[3]. It seems possible to obtain rather good approximate values of the zero-field splitting parameter D with the use of a single-configuration wave function provided that one uses: (*a*) an appropriate empirical r_{pq} dependence of the Coulomb integrals; (*b*) the exact coefficients in front of each integral.

Bibliography

[1] C. A. Hutchison, Jr., and B. W. Mangum, J. Chem. Phys. **29**, 952 (1958); **34**, 908 (1961); J. H. Van der Waals and M. S. de Groot, Mol. Phys. **2**, 333 (1959).
[2] M. Tinkham and M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. **97**, 937 (1955).
[3] (a) M. Gouterman and W. Moffitt, J. Chem. Phys. **30**, 1107 (1959); (b) M. Gouterman, J. Chem. Phys. **30**, 1369 (1959).
[4] H. Hameka, J. Chem. Phys. **31**, 315 (1959).
[5] (a) R. McWeeny, J. Chem. Phys. **34**, 399 (1965); (b) R. McWeeny and Y. Mizuno, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **259**, 554 (1961), (c) A. D. McLachlan, Mol. Phys. **5**, 51 (1962).
[6] (a) J. Higuchi, J. Chem. Phys. **38**, 1237 (1963); (b) J. Higuchi, J. Chem. Phys. **39**, 1339 (1963); (c) Y. N. Chiu, J. Chem. Phys. **39**, 2736 (1963).
[7] (a) S. A. Boorstein and M. Gouterman, J. Chem. Phys. **39**, 2443, (1963); (b) **41**, 2776 (1964); (c) S. A. Boorstein and M. Gouterman, J. Chem. Phys. **42**, 3070 (1964).
[8] (a) C. Thomson, Mol. Phys. **10**, 309 (1966); (b) C. Thomson, Mol. Phys. **11**, 197, (1966).
[9] M. Godfrey, C. W. Kern and M. Karplus, J. Chem. Phys. **12**, 4459 (1966).
[10] J. H. Van der Waals and G. Ter Maten, Mol. Phys. **8**, 301 (1964).
[11] T. Amos and L. Snyder, J. Chem. Phys. **43**, 2146 (1965).
[12] H. Berthod, C. Giessner-Prettre and A. Pullman, Theoret. Chim. Acta **5**, 53 (1966).
[13] H. Berthod, C. Giessner-Prettre and A. Pullman, Intern. J. Quantum Chem. **1**, 123 (1967).
[14] J. P. Malrieu, Compt. Rend. Ac. Sc. Paris **264**, D, 662 (1967).
[15] R. G. Shulman and R. O. Rahn, J. Chem. Phys. **45**, 2940 (1966).
[16] R. G. Parr, J. Chem. Phys. **20**, 239 (1952).
[17] R. N. Brandon, R. E. Gerstein and C. A. Hutchison, Jr., J. Chem. Phys. **37**, 447 (1962).
[18] B. Pullman and A. Pullman, *Quantum Biochemistry* (Interscience Publishers, New York, 1963).
[19] S. W. Charles, P. H. H. Fischer and C. A. McDowell, Mol. Phys. **9**, 517 (1965).
[20] C. Cailly and R. Boukhors, Compt. Rend. Ac. Sc. Paris, in press.
[21] J. M. Lhoste, A. Haug and P. Hemmerich, Biochem. **5**, 3290 (1966).
[22] M. Gueron, private communication.
[23] A. Pullman, International Symposium on the Triplet state, American University of Beyrouth (February 1967).
[24] E. Clementi, IBM Journal of Research and development, **9**, No. 1 (1965).
[25] A. Pullman and E. Kochanski, in preparation.

ZERO-FIELD SPLITTING PARAMETERS IN HETEROCYCLIC MOLECULES II. CALCULATIONS USING SCF, SCFCM and UHF WAVE FUNCTIONS

The parameters D and E which characterize the splitting of triplet states at zero field by spin-spin interaction[1] constitute the subject of an increasing number of studies, both experimental and theoretical which have been reviewed recently[2][3]. The theoretical evaluation of these parameters, essentially based on a first-order perturbation treatment using a spin-spin Hamiltonian[4], requires the selection of a zeroth-order wave function for representing the unperturbed triplet state. A few studies of the relative adequacy of different possible choices have been performed for aromatic hydrocarbons[3] but very little has been done in this area concerning heteroaromatic molecules, apart from an investigation of configuration mixing in azines[5]. Being engaged in the systematic exploration of the electronic structure of large complex heterocycles for a number of years, our laboratory disposes of a number of more or less refined wave functions[6-13] which can be utilized for the evaluation of the zero-field splitting parameters. In a first paper[14], we have investigated the possibilities of simple calculations and shown in particular that a single-configuration zeroth-order wave function (even built on Hückel orbitals) could give relatively satisfactory values for D provided that an appropriate empirical distance-dependence be adopted for the Coulomb integrals of the operator $\mathcal{T}$.

The present paper reports on the results obtained with exactly calculated integral values (as opposed to empirically increased) using essentially three kinds of triplet wave functions, SCF[6], SCFCM[7] and UHF[8]. The SCF triplet wave function is a single configuration wave function built on the molecular orbitals obtained in a Pariser-Parr-Pople closed-shell calculation. The SCFCM function includes all the similar singly-excited configurations (with respect to the ground state) and the UHF triplet corresponds to a direct calculation of the triplet molecular orbitals, followed by a spin projection. The three functions were obtained with the same set of parameter values chosen as described in reference (6).

The spin-spin atomic integrals for the operators $\mathcal{X}$ and $\mathcal{Z}$ (notations of paper I) have been calculated[15] by replacing each atomic orbital by a single Gaussian function, the exponent of which has been determined by Boorstein

and Goutermen's criterion[16]. A detailed study of the error introduced has shown[17] that the maximum error with respect to exact integrals was of the order of 8%, the error decreasing with the increasing number of heteroatoms. At this stage, the zero differential overlap hypothesis has been adopted for [illegible]. Table I summarizes the values obtained with the SCF and SCFCM wave function as well as the experimental results when known. Table II gives the corresponding values calculated for purine, adenine and guanine using the projected UHF wave function.

The essential points of these calculations are as follows :

a) The calculations have been first performed assuming the Z axis (corresponding to D) to be perpendicular to the molecular plane. In a number of cases, however, the calculated E values were too large so that the condition $|D| > 3|E|$[13] was not fulfilled. In all these cases, exchange of the Z and Y axis was performed, yielding the values of Table I. This inversion was found necessary for purine, adenine, cytosine, 5-methylcytosine, uracile and thymine, whatever the wave function utilized. This occurs generally when preponderous terms appear between relatively close atoms, giving a strong weight to the largest coulomb spin-spin integrals. A detailed examination of the components[17] shows that the preponderous terms are localized along the bond N_7C_8 in purine and adenine, and essentially along the CO bond in cytosine and guanine, along C_4O and C_5C_6 in uracil and thymine. Although this often corresponds to the localization of high spin densities in the molecule the correlation is not (and should not) be complete as was shown in details in paper I.

b) As to the results themselves, it is seen that the SCF values for D are too small, a feature also observed in the case of hydrocarbons[19][20] and azines[5]. The $|E|$ values are reasonnable compared to the very few experimental values available. D*-values thus follow the trends in D. Large relative differences in D* are generally qualitatively reproduced by the SCF results.

When all singly-excited configurations are mixed in the triplet wave function, the D (and D*) values are strongly increased, so as to become appreciably too large. A similar but smaller excess of $D_{calc.}$ has been found for naphtalene, anthracene and phenanthrene[20]. The tendency of the D-value to

TABLE I.

Values obtained with the SCF and SCFCM wave functions. (10^{-3} cm^{-1})

	D			|E|			D*			inversion of Z and Y	
	SCF	SCFCM	exp.	SCF	SCFCM	exp.	SCF	SCFCM	exp.	SCF	SCFCM
lins	074	179	–	009		–	076	179	132[a]	–	–
uene	100	195	–	012		–	102	196	171[b]	–	–
minopyrimidine	075	176	–	006	001	–	076	176	111[c]	–	–
ole	079	176	114[d]	006	029	031[d]	080	180	125[d]	–	–
									104[d]	–	–
							120	207	149[f]	+	+
							094	169	129[g]	+	+
nine	085	256 / 140	141[g]	024	019 / 004	017[g]	094	258 / 156	144[g]	–	+ / –
			–			–			–	+	+
	085	269		023			084	270	192[c]	+	+
il			–			–	171	295	–	+	+
							145	282	200[h]	+	+
thine (N$_2$H)										+	+
oxanthine	84			017			089			–	– / +

(a) B. Smaller, J. Chem. Phys., 32, 1598, (1960).

(b) M.S. de Groot and J.H. Van der Waals, Mol. Phys. 6, 545 (1963).

(c) R.G. Shulman and B.O. Rahn, J. Chem. Phys. 45, 2940 (1966)

(d) [illegible]

(e) S. Siegel et H.S. Judeikis, J. Phys. Chem. 70, 2201 (1966).

(f) Helène, Communication privée.

(g) Référence c (nucléotides).

(h) A.A. Lamola, M. Guéron, J.Eisinger and R.C. Shulman, J. Chem. Phys., 42, 2210 (1967).

with the increasing number of [illegible] configurations mixed has also been noted in azines[5]. [illegible] values remain reasonable [illegible] the approximations [illegible][19].

Two values are given for [illegible] in the case of carbazole, [illegible] and thianthrene. They correspond to the first two triplets which are [illegible] in energy after the configuration mixing. In carbazole and guanine the second value is closer to the experimental value. Substitution by a methyl group does not modify strongly the behavior of the calculated D and E values. This is in agreement with the experimental conclusions based on values obtained [illegible] methyl-substituted naphtalenes and indoles[21].

For the three molecules studied, the UHF wave functions gives satisfactory values for D and D*. This is in contradiction with the conclusion [illegible] by Amos and Snyder[22] for naphtalene, and ravened and phenanthrene [illegible] require further investigations. It must be recalled that the UHF triplet guanine corresponds to the second SCFCM triplet[23].

The effect of the inclusion of more excited configurations in the CI wave function will be examined elsewhere[24] as well as the dependence of the results on the parameter choice in the Pariser-Parr-Pople approximation[25]; preliminary results indicate that the numerical values may be quite sensitive to the two-centre integrals in particular.

TABLE II.

[illegible] obtained with the UHF wave function, for inversion of Z and Y (see text) (10^{-3} cm^{-1})

	D	|E|	
Purine	0.151	0.001	0.[illegible]
Adenine	0.121	0.007	0.[illegible]
Guanine	0.157	0.012	0.[illegible]

Bibliography.

(1) C.A. Hutchison Jr. and B.W. Mangum, J. Chem. Phys. 29, 952 (1958) 34, 908 (1961); J.H. Van der Waals and M.S. de Groot, Mol. Phys. 2, 333 (1959).

(2) M. Weissbluth, in Molecular Biophysics, edited by B. Pullman and M. Weissbluth, Academic Press, N.Y. 1965, p. 205.

(3) C. Thomson, Quarterly Revs. of the Chemical Society XXII, 45 (1968).

(4) J.H. Van Vleck, Rev. Mod. Physics, 23.

(5) S.A. Boorstein and M. Gouterman, J. Chem. Phys. 42, 3070 (1965).

(6) H. Berthod, C. Giessner-Prettre et A. Pullman, Theor. Chim. Acta, 5, 53 (1966).

(7) J. of Quantum Chemistry

(8) J.P. Malrieu, Compt. Rend. Ac. Sc. Paris, 264, D, 662 (1967).

(9) A. Denis and A. Pullman, Theor. Chim. Acta, 7, 110 (1967).

(10) C. Giessner-Prettre and A. Pullman, Theor. Chim. Acta, 9, 279 (1968).

(11) A. Pullman, C. Kochanski, M. Gilbert and A. Denis, Theor. Chim. Acta, 10, 231

(12) F. Jordan and B. Pullman, Theor. Chim. Acta, 9, 242 (1968).

(13) B. Moly and A. Pullman, Theor. Chim. Acta, 13, 278 (1969)

(14) A. Pullman and E. Kochanski, Int. J. of Quantum Chemistry, 1,

(15) B. Lévy and E. Kochanski, Theor. Chim. Acta, 12, 130

(16) S.A. Boorstein and M. Gouterman, J. Chem. Phys., 41,

(17) E. Kochanski, Thèse de Doctorat d'Etat, in preparation.

(18) E. Wasserman, L.C. Snyder and W.A. Yager, J. Chem. Phys., 41, 1763 (1964).

(19) M. Godfrey, C.W. Korn and M. Karplus, J. Chem. Phys. 12, 4459 (1966).

(20) J.H. Van der Waals and G. Ter Maten, Mol. Phys. 8, 301 (1964).

(21) B. Smaller, E.C. Avery and J.R. Remko, J. Chem. Phys., 46, 3996 (1967).

(22) T. Amos and L.C. Snyder, J. Chem. Phys. 43, 2146 (1965).

(23) A. Pullman, in The Triplet State, Cambridge Univ. Press, 1967, p. 515.

(24) J.P. Daudey and A. Pullman,

Appendice : Influence sur D et E de certains paramètres de l'approximation PARISER-PARR.

Afin d'étudier leur influence sur D et E, nous avons modifié les paramètres de coeur ($I_{rs} = \int \chi_r H^{coeur} \chi_s \, d\tau$) de l'approximation Pariser-Parr. Pour les termes monocentriques, nous avons remplacé l'expression $I_{rr} = U_r - \sum_{s \neq r} (ss|rr)$ par $I_{rr} = I_r + \sum_{s \neq r} \langle \chi_r | V_s | \chi_r \rangle$ où V_s est la contribution de l'atome s au potentiel de coeur. En exprimant ce terme V_s à partir de la charge totale σ sur l'atome s (q_s^σ) on obtient finalement

$$I_{rr} = I_r - n_s \langle \chi_r \chi_r | \chi_s \chi_s \rangle + \sum_{s \neq r} q_s^\sigma / R_{rs} \qquad \text{(ref. 4 1ère partie)}$$

Les distributions de charges σ ont été calculées de deux manières : d'une part à partir des formules proposées par Del Ré (JACS, 1958 p.4031), d'autre part à partir d'un calcul de type Huckel généralisé itératif dont les résultats font l'objet du chapitre suivant. Le Tableau I permet la comparaison des énergies de transitions obtenues à partir de ces diverses approximations pour quelques molécules d'intérêt biologique. Pour les séries (B) et (C), la plupart des états monoexcités ont été pris en compte (12 pour la cytosine, l'uracyl et la 2-amino-pyrimidine, et 16 dans les autres cas). Dans le Tableau II sont rassemblées les valeurs correspondantes de D et E (après rotation d'axes).

Nous avons également fait varier les paramètres de coeur non diagonaux : $I_{rs} = \int \chi_r H_{coeur} \chi_s \, d\tau$ a été évalué semi-empiriquement à partir de la formule $I_{rs} = \beta = \frac{K}{r^6}$. Le tableau III donne les résultats obtenus, pour diverses valeurs de K dans le cas de la cytosine.

Il semble que la paramétrisation influe de façon assez importante sur les valeurs quantitatives de D et E. Il y a donc lieu d'être prudent sur ce point. En outre, on peut noter aussi des différences qualitatives : la guanine dont le premier état triplet est dégénéré dans le cas A ne présente plus cette dégénérescen lorsque l'on utilise les paramètres de coeur monocentriques modifiés à partir des charges σ (cas B et C).

Il apparaît que la plus grande prudence vis à vis des résultats obtenus par ces approximations semi-empiriques doive être observée.

TABLEAU I

Energies de transition

	Exp [(1)]		A [(2)]		B [(3)]		C [(4)]	
	singulet	triplet	singulet	triplet	singulet	triplet	singulet	triplet
URACILE	4.8(5.1) 6.1 6.8(6.6)		4.77 5.39 5.81	2.0 2.9 3.2	5.25 5.96 6.73	2.75 3.88	5.15 5.76 6.97	2.90 3.88
CUTOSINE	4.5(4.3) 5.2 6.1 6.7		4.05 5.10 5.77 6.31	2.3 3.0 3.4	4.86 5.91 6.65 6.87	3.42 4.04	4.68 6.01 6.53 6.77	3.77 3.98
INDOLE	4.30 4.75 5.66	3.06	4.32 5.24 6.01 6.05	2.81 3.70	4.30 5.34 6.17	2.99 3.44	4.25 5.22 6.14	3.06 3.3
PURINE	4.7 5.2 6.2 6.6		4.9 5.5 6.3 6.7	3.1 3.4 4.4	4.92 5.70 6.35 6.79	3.31 4.22	4.90 5.70 6.40 6.71	3.40 4.30
ADENINE	4.8 6.0 6.7		4.75 4.97 5.80 6.34	3.0 3.8	5.22 5.6 6.28 6.92	3.52 4.33	5.29 5.48 6.29 6.77	3.87 4.26
GUANINE	4.5 4.9 6.0 6.0		4.26 5.05 5.74 5.87	2.6 2.7	4.79 5.37 6.04 6.40	3.09 3.60	5.09 5.65 6.21 6.53	3.31 4.12
2-AMINO-PYRIMIDINE			4.66 5.41 6.64 7.16	3.47 3.71			4.86 6.37 7.26-7.36 7.82	3.66 4.096

[(1)] Les valeurs expérimentales sont données dans le travail de H.BERTHOD, C. GIESSNER-PRETTRE, A. PULLMAN, Int. J. of Quant. Chemistry, I, 1967, p.123.

[(2)] Résultats publiés dans la référence ci-dessus.

[(3)] et [(4)] Calculs faits en utilisant les paramètres de coeur modifiés, les distributions de charges σ étant obtenues :

[(3)] à partir de la formule proposée par Del Ré

[(4)] à partir des fonctions d'onde de type Huckel généralisé itératif du chapitre IV.

TABLEAU II

Paramètres D et E obtenus en modifiant les paramètres de coeur monocentriques

(après rotation)

	Exp			A(1)			B(1)			C(1)		
	D	E	D*	D	E	D*	D	E	D*	D	E	D*
RINE	0.145	0.021	0.149	0.197	0.036	0.207	0.202	0.023	0.206	0.168	0.025	0.155
ENINE	0.121	0.027	0.129	0.148	0.042	0.169	0.243	0.014	0.244	0.181	0.018	0.184
ANINE												
ler T	0.141	0.017	0.144	0.256	0.019	0.258	0.151	0.022	0.156	0.221	0.016	0.222
2e T				0.140	0.04	0.156	0.200	0.037	0.210	non dégénéré		
ACILE				0.295	0.006	0.295	0.277	0.007	0.277	0.273	0.009	0.274
TOSINE												
ler T				0.282	0.009	0.283	0.171	0.038	0.183	0.144	0.037	0.158
2e T				0.259	0.014	0.260	non dégénéré					
OOLE	0.114	0.031	0.125	0.176	0.029	0.180	0.168	0.026	0.174	0.145	0.03	0.155
AMINO-												
RIMIDINE			0.111	0.176	0.001	0.176				0.110	0.031	0.123

A, B et C ont la même signification que dans le Tableau I.

TABLEAU III

CYTOSINE - Variation des paramètres D et E (après rotation) pour diverses valences de K ($-\beta = -\frac{K}{\epsilon_r}$) pour des fonctions d'onde de la catégorie C.

	Energies de transition singulet	triplet	D	E	D*
K initiaux	4.68	3.77	0.144	0.037	0.158
	6.01	3.98			
	6.53				
	6.77				
Toutes les valeurs de K sont diminuées de 0.673	4.51	3.60	0.181	0.031	0.189
	5.80	3.74			
	6.31				
	6.48				
K initiaux* sauf $K_{CO} = 7.9$ $K_{NH_2} = 10.9$	4.59	3.69	0.268	0.014	0.269
	5.89	3.81			
	6.42				
	6.6				
K initiaux* sauf $K_{CO} = 7.9$	4.60	3.72	1er T		
	5.89	3.82	0.277	0.012	0.278
	6.43		2e T		
	6.64		0.239	0.020	0.242
K initiaux* sauf $K_{NH_2} = 10.9$	4.68	3.75	1er T		
	6.02	3.98	0.151	0.036	0.163
	6.52		2e T		
	6.76		0.348	0.002	0.348

* Nous appelons "K initiaux" les valeurs de K données dans la 1ère partie.

Theoret. chim. Acta (Berl.) 12, 138—150 (1968)

Calcul par double perturbation de l'interaction dipolaire spin-spin dans les molécules

Application aux états triplets d'hydrocarbures*

B. Levy et E. Kochanski**

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris 5

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences de Paris, 13 rue Pierre Curie, Paris 5

Calculation of the Dipolar Spin-Spin Interaction by Double Perturbation Theory in Molecules

Application to the Triplet States of Hydrocarbons

A double perturbation calculation of D and E parameters of molecular triplet states is performed in first order with respect both to correlation (as defined by P. S. Epstein) and dipolar spin-spin interaction. A non zero contribution is obtained from diexcited triplet configurations only if the singly occupied orbitals of the lowest triplet configuration become either empty or doubly occupied. Results are for Naphtalene: $D = 0.090\ cm^{-1}$, $E = -0.014\ cm^{-1}$ (exp: $D = 0.100\ cm^{-1}$, $E = -0.014\ cm^{-1}$). Spin polarization alone yields $D = 0.113\ cm^{-1}$, $E = -0.027\ cm^{-1}$. The correlation second order contribution for D is estimated to 10% of the over-all value.

Les paramètres D et E de molécules dans l'état triplet sont calculés par double perturbation au premier ordre par rapport à l'hamiltonien de corrélation de P. S. Epstein, et à l'hamiltonien d'interaction dipolaire spin-spin. On montre que les seules configurations diexcitées triplets fournissant une contribution non nulle sont celles où les orbitales occupées par un seul électron dans le plus bas triplet deviennent vides ou doublement occupées. On trouve ainsi pour le naphtalène $D = 0{,}090\ cm^{-1}$, $E = -0{,}014\ cm^{-1}$ (exp: $D = 0{,}100\ cm^{-1}$, $E = -0{,}014\ cm^{-1}$). La polarisation de spin seule donne $D = 0{,}113\ cm^{-1}$, $E = -0{,}027\ cm^{-1}$. La contribution du 2ème ordre par rapport à la perturbation due à la corrélation est évaluée à 10% de D total.

Es wird eine Berechnung des D- und E-Parameters molekularer Triplettzustände im Rahmen einer zweifachen Störungsrechnung bis zur ersten Ordnung durchgeführt, und zwar sowohl in bezug auf die Korrelation (wie definiert von P. S. Epstein) als auch die dipolare Spin-Spin-Wechselwirkung. Der Beitrag zweifach angeregter Triplettkonfigurationen ist nur dann von Null verschieden, wenn die beiden in der Grundkonfiguration einfach besetzten Orbitale entweder gar nicht oder doppelt besetzt sind. Die Ergebnisse für Naphthalin sind: $D = 0{,}090\ cm^{-1}$ $E = -0{,}014\ cm^{-1}$ (exp.: $D = 0{,}100\ cm^{-1}$, $E = -0{,}014\ cm^{-1}$), während die Spinpolarisation allein $D = 0{,}113\ cm^{-1}$, $E = -0{,}027\ cm^{-1}$ liefert. Der Beitrag der Korrelation zu D in zweiter Ordnung wird auf 10% des Gesamtwertes geschätzt.

La méthode de double perturbation étudiée par Dalgarno [7] et ses collaborateurs sur le plan théorique (pour une revue voir Réf.[14]) a été peu utilisée pour le calcul des observables biélectroniques. Pourtant cette méthode est en

* Travail effectué dans les cadres de la Convention N°-67-34 217-00 — 480-75-01 de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais (Responsable: Prof. B. Pullman).

** Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Organique Physique, Institut de Chimie — 67-Strasbourg-Esplanade (France).

principe très commode puisqu'elle permet à l'aide d'un calcul assez simple et en tout cas non itératif, de connaître l'influence de la corrélation sur la valeur des observables. Cependant sinous nous référons aux études faites pour des observables monoélectroniques, il semble que la série de perturbation ne soit pas très rapidement convergente [5], [13], [18], [23] et, en particulier, que la contribution des termes d'ordre deux ou trois de la pertubation due à la corrélation ne soit pas négligeable. Mais la plupart de ces calculs ont été faits pour la constante de couplage hyperfin dans un radical π. Or ce cas peut sembler défavorable, la contribution des termes d'ordre zéro de la perturbation de corrélation étant nulle.

Dans le présent travail, nous avons étudié le cas du couplage dipolaire entre les spins des électrons dans les hydrocarbures conjugués. La plus grande contribution à la séparation en champ nul entre les composants des états triplets de spin est due à cet opérateur. Il présente l'avantage que la contribution d'ordre zéro n'est pas nulle et que celle d'ordre un n'est pas réduite par l'effet du théorème de Brillouin. En outre, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, il ne fait intervenir que des électrons π, ce qui facilite les calculs numériques. De plus, les études faites par de nombreux auteurs utilisant principalement la méthode d'interaction de configurations (voir par ex. les références [2], [3], [10], [26], [27], [28]), nous permettent de connaître l'importance des diverses approximations introduites dans le calcul des intégrales (en particulier celle qui consiste à représenter les orbitales atomiques par des fonctions gaussiennes [4]). Ainsi en comparant les résultats obtenus ici à ceux de la littérature, nous avons pu étudier la rapidité de convergence de la série de perturbation.

Après un rappel du principe de la double perturbation, nous étudions l'influence du couplage des électrons dans les configurations présentant une dégénérescence de spin et nous montrons que la plupart d'entre elles donnent une contribution nulle au terme du premier ordre à cause du caractère tensoriel de l'opérateur considéré ici. Nous avons essayé d'évaluer la contribution de la corrélation de liaison en utilisant des orbitales localisées. Une application numérique a été faite pour le naphtalène.

I. Principe de la double perturbation

Nous pouvons écrire l'hamiltonien total sous la forme

$$\mathcal{H} = (\mathcal{H}_0 + V) + J$$

où $(\mathcal{H}_0 + V)$ représente l'hamiltonien sans spin de la molécule, que l'on a décomposé en deux termes $\mathcal{H}_0$ et V: $\mathcal{H}_0$ est l'hamiltonien «non perturbé» dont les fonctions sont utilisées comme fonctions de départ et V l'opérateur de perturbation tenant compte de la corrélation électronique non contenu dans $\mathcal{H}_0$. Ici, on choisit les fonctions de base de façon arbitraire (voir paragraphe 2): $\mathcal{H}_0$ et V sont respectivement les parties diagonale et non diagonale de $(\mathcal{H}_0 + V)$ [9], [22], de telle sorte qu'on a pour deux éléments Ψ_i et Ψ_j de cette base:

$$(\Psi_i, \mathcal{H}_0 \Psi_j) = (\Psi_i, [\mathcal{H}_0 + V]\, \Psi_j)\, \delta_{ij}$$
$$(\Psi_i, V \Psi_j) = (\Psi_i, [\mathcal{H}_0 + V]\, \Psi_j)(1 - \delta_{ij}).$$

Le terme T représente l'opérateur d'interaction dipolaire spin-spin que l'on peut écrire pour un ensemble de N électrons [1], sous la forme:

$$T = \lambda \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\beta=1}^{\alpha} \sum_{i,j=1,2,3} S_\alpha^i \frac{R_{\beta\alpha}^2 \delta_{ij} - 3 R_{\beta\alpha}^i R_{\beta\alpha}^j}{(R_{\beta\alpha})^5} S_\beta^j$$

où λ est un facteur qui dépend des unités ($\lambda = 2{,}92842\ \mathrm{cm}^{-1}$/u.a. à partir des valeurs des constantes universelles données dans la Ref. [6]). S_α^i et $R_{\beta\alpha}^i$ sont respectivement les composantes sur l'axe i de l'opérateur de spin de l'électron α et de la différence des opérateurs position des électrons β et α.

L'énergie perturbée est une somme de termes de divers ordres en V et T que l'on peut écrire de façon symbolique.

$$E = E_0 + T + V + T^2 + \ldots + T^3 + \ldots + V^2 + V^3 + (V^2T + VTV + VT) \qquad (1)$$

Dans cette somme les éléments de matrice de $T(\sim 10^{-5}\ \mathrm{eV})$ étant très petits par rapport à ceux de $V(\sim 10^{-1}\ \mathrm{eV})$, les termes dont la puissance en T est supérieure à 1 sont négligeables. Par contre, il n'y a pas de raison à priori pour que V^2T ou VTV soit petit devant VT. Ce dernier terme a été calculé de façon exacte. Les deux autres, dont le calcul aurait été beaucoup plus long, ont été évalués approximativement.

Les formules pour les termes linéaires en T sont très simples. En effet, on peut facilement montrer en utilisant le théorème de Wigner-Eckart [20] qu'il existe un choix des axes des coordonnées cartésiennes (qui interviennent dans l'expression de l'opérateur T) pour lequel les trois niveaux d'énergies [1] perturbés sont représentés par les valeurs propres de la matrice

$$T = \lambda \begin{vmatrix} D & 0 & E \\ 0 & -2D & 0 \\ E & 0 & D \end{vmatrix}$$

où D et E sont donnés par des formules analogues à (1). Si l'on se limite aux termes en T et VT on obtient ainsi

$$\begin{aligned} D &= (\Psi_{01}, T\Psi_{01}) + 2\sum_i \frac{(\Psi_{01}, V\Psi_{i1})(\Psi_{i1}, T\Psi_{01})}{E_0 - E_i} \\ E &= (\Psi_{01}, T\Psi_{0,-1}) + 2\sum_i \frac{(\Psi_{01}, V\Psi_{i1})(\Psi_{i1}, T\Psi_{0-1})}{E_0 - E_i} \end{aligned} \qquad (2)$$

où Ψ_{01}, $\Psi_{0,-1}$ sont les deux composantes de spin S_z égal à $+1$ et -1 du plus bas triplet, E_0 étant leur énergie commune et Ψ_{i1}, Ψ_{i-1} les fonctions correspondantes pour l'état excité d'énergie E_i.

Nous allons montrer maintenant comment un choix convenable des états excités Ψ_{im} permet de simplifier ces formules.

---

[1] Les résultats expérimentaux sur les états phosphorescents d'hydrocarbures sont interprétés en supposant que l'espèce paramagnétique est le plus bas état triplet, dont les trois composantes de spin sont dégénérées en l'absence de perturbation magnétique [15]. Cette dégénérescence est levée par l'opérateur T.

II. Sélection des états excités

On représente les fonctions d'onde du plus bas triplet et des triplets excités à l'aide de déterminants formés d'orbitales contenant un ou deux électrons. Dans le cas des configurations à couches incomplètes, deux problèmes de choix se posent:

doit-on prendre de simples déterminants ou des combinaisons fonctions propres de l'opérateur de spin S^2 (triplets)?

si on prend des triplets, comment les choisir s'il y a plus de deux électrons non appariés?

Grâce à cette possibilité de choix, nous allons voir que nous pouvons éliminer de la formule (2) un grand nombre de configurations.

A. Configurations diexcitées

Nous allons d'abord montrer que la contribution de toutes les configurations diexcitées par rapport au plus bas triplet et possédant plus de deux électrons non appariés est du troisième ordre par rapport à la perturbation due à la corrélation et par conséquent d'un point de vue formel négligeable dans un traitement au second ordre.

a) Ceci est facile à établir pour E_{+1}. Prenons les deux composantes du plus bas triplet de composante S_z égale à $+1$ et -1 soit respectivement

$$\Psi_{0,+1} = N \quad \text{dét} \quad |\varphi_i \bar{\varphi}_i \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_k \varphi_l|$$
$$\Psi_{0,-1} = N \quad \text{dét} \quad |\varphi_i \bar{\varphi}_i \varphi_j \bar{\varphi}_j \bar{\varphi}_k \bar{\varphi}_l|$$

où l'on n'a écrit explicitement que deux des orbitales de la couche complète (φ_i et φ_j). Par ailleurs, considérons deux configurations à 4 ou 6 électrons non appariés et qui sont diexcités par rapport à Ψ_0

$$C_4 = (\varphi_i)^2 (\varphi_j)^1 (\varphi_l)^1 (\varphi_m)^1 (\varphi_n)^1$$
$$C_6 = (\varphi_i)^2 (\varphi_j)^1 (\varphi_k)^1 (\varphi_l)^1 (\varphi_m)^1 (\varphi_n)^1$$

où φ_m et φ_n sont des orbitales non occupées dans Ψ_0. Dans le cadre de l'approximation considérée ici, la contribution à E de l'une de ces configurations s'écrit sous la forme suivante:

$$\sum_{i \in C_k} \frac{\langle \Psi_{i,+1} | \mathcal{V} | \Psi_{0,+1} \rangle \langle \Psi_{0,+1} | \mathcal{V} | \Psi_{i,+1} \rangle}{E_0 - E_i}$$

où les $\Psi_{i,+1}$ sont les déterminants de composante S_z égale à $+1$ de la configuration C_4 ou C_6. Puisque les opérateurs $\mathcal{V}$ et T sont biélectroniques, un déterminant $\Psi_{i,+1}$ n'apporte une contribution à E_k que s'il diffère de $\Psi_{0,+1}$ et de $\Psi_{k,+1}$ par deux spin-orbitales au plus. Si nous ne considérons que les parties d'espace c'est évidemment le cas pour tous les déterminants des configurations C_4 et C_6. Mais si on tient compte du spin, il n'y a plus alors, dans chaque configuration, qu'un seul déterminant ne différant de $\Psi_{0,-1}$ que par deux spin-orbitales: ce sont

$$N \quad \text{dét} \quad |\varphi_i \bar{\varphi}_i \varphi_j \bar{\varphi}_l \varphi_m \varphi_n| \quad \text{pour } C_4$$
$$N \quad \text{dét} \quad |\varphi_i \varphi_j \bar{\varphi}_k \bar{\varphi}_l \varphi_m \varphi_n| \quad \text{pour } C_6$$

Comme chacun d'eux diffère de $\Psi_{0,1}$ par trois spin-orbitales, les éléments de matrice correspondants pour V sont nuls. Dans une base de déterminants, E_k est donc nul.

b) Pour D, ce raisonnement reposant sur la différence des fonctions d'onde $\Psi_{0,1}$ et $\Psi_{0,-1}$ ne peut être répété exactement puisque, dans ce cas, seul $\Psi_{0,1}$ intervient (cf. Eq. (2)). Cependant nous pouvons alors utiliser la ressemblance des expressions de D et E dans une base de fonctions triplets.

En effet, on peut montrer (cf. App. 3) que les contributions à D et E d'un état triplet Ψ_a peuvent être mises sous la forme

$$D_a = \lambda \frac{(\Psi_{0,1}, V\Psi_{a,1})}{E_0 - E_a} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \int \frac{3z_{12}^2 - r_{12}^2}{r_{12}^5} \varphi_i(1)\varphi_j(2)\varphi_k(1)\varphi_l(2)\, d\tau$$

$$E_a = \mu \frac{(\Psi_{0,1}, V\Psi_{a,1})}{E_0 - E_a} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \int \frac{X_{12}^2 - Y_{12}^2}{r_{12}^5} \varphi_i(1)\varphi_j(2)\varphi_k(1)\varphi_l(2)\, d\tau$$

où λ et μ sont des coefficients de Clebsch-Gordan (à une constante dépendant des unités près). Ce résultat est établi différement dans les références [12], [20] et [21]. D'après la construction même de ces formules, la différence entre D et E est due aux facteurs λ et μ, et aux valeurs des intégrales, mais pas aux coefficients C_{ijkl} qui sont identiques pour D_a et E_a.

Or, on peut démontrer que pour les configurations du type C_4 ou C_6 (la démonstration est donnée dans l'App. 2 pour C_6 et on peut facilement l'étendre à C_4) il existe une base de triplets telle que l'on ait soit

$$(\Psi_{0m}, V\Psi_{in}) = 0$$

soit

$$(\Psi_{01}, T\Psi_{i-1}) = 0 .$$

Cette démonstration est évidemment indépendante des intégrales sur les orbitales d'espace (puisqu'elle est valable pour toute configuration) et du facteur μ différent de zéro. Elle démontre donc que, dans cette base, si l'élément de matrice de V n'est pas nul, alors tous les C_{ijkl} sont nuls. Il en résulte que non seulement la contribution à E mais aussi la contribution à D est nulle.

Etant donnée la faible différence d'énergie entre états d'une même configuration, on peut alors montrer que, dans toute base, cette contribution est de l'ordre de $V^2 T$ (cf. App. 1). Elle est donc considérée comme négligeable.

c) En résumé nous constatons que les configurations de ces différents types donnent des contributions

à E: nulle pour une base de déterminants et une certaine base de fonctions triplets, presque nulle pour les autres bases.

à D: nulle pour la même base de fonctions triplets, presque nulle pour les autres bases.

De plus on peut montrer par un raisonnement analogue à celui effectué ci-dessus pour E, que les configurations à deux électrons non appariés donnent une contribution non nulle à D et à E lorsque soit l'un, soit les deux électrons appartiennent aux orbitales φ_k ou φ_l.

Ces résultats permettent donc finalement une très grande simplification dans le calcul: ils montrent en effet que de toutes les configurations diexcitées par

rapport au plus bas triplet, seules celles qui sont indiquées à la Fig. 1 interviennent au premier ordre. Ainsi pour un système à 10 centres comme le naphthalène et indépendemment des questions de symétrie, le nombre d'états triplets à utiliser passe de 880 à 44. D'un point de vue numérique, cela signifie que si l'on utilise 880 états, on observe des compensations entre les contributions de 836 d'entre eux, de sorte que la somme totale est peu différente de la contribution des 44 autres (voir par exemple Réf. [27]).

Fig. 1. Configuration du plus bas triplet (Φ_0) et les quatre types de configuration diexcitées à deux électrons non appariés sur deux orbitales différentes de φ_k et φ_l.

B. Configurations monoexcitées

Toutes les configurations monoexcitées par rapport au plus bas triplet sauf celle qui est à couche complète, donnent une contribution non nulle à la formule (2). Cependant dans le cas d'une configuration à 4 électrons non appariés

$$\Gamma_4 = (\varphi_j)^1 (\varphi_k)^1 (\varphi_l)^1 (\varphi_m)^1$$

il y a 3 triplets dont 2 seulement fournissent une contribution non nulle. En effet, les deux déterminants de l'état

$$\Psi_{4,+1} = \frac{N}{\sqrt{2}} (\text{dét}\,|\varphi_j \varphi_k \varphi_l \overline{\varphi}_m| + \text{dét}\,|\overline{\varphi}_j \varphi_k \varphi_l \varphi_m|)$$

diffèrent de $\Psi_{0,1}$ par trois spin-orbitales (φ_k, φ_l et $\overline{\varphi}_m$).

La contribution à E de cet état est donc nulle; et comme il s'agit d'un triplet il en résulte que sa contribution à D l'est aussi.

En outre, si les orbitales sont déterminées par minimisation de l'énergie du plus bas triplet on a d'après le théorème de Brillouin:

$$(\Psi_{0,m}, V \Psi_{4,m}) = 0 .$$

Par conséquent la contribution de cet état est nulle. Nous voyons qu'à cause de l'élément de matrice de T, elle reste nulle même pour tout autre jeu d'orbitales

III. Résultats et discussions

A titre d'exemple, nous avons effectué le calcul dans le cas du naphtalène. Nous avons utilisé des orbitales moléculaires obtenues par différentes méthodes. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1, ainsi que les paramètres et les approximations utilisées.

Tableau 1. *Valeur de D et E pour le naphtalène (en cm⁻¹)*

1. Valeur Expérimentale		0,1008[a]	−0,0138[a]
		0,09921[b]	−,01548[b]
2. Interaction de configurations		0,1155[c]	−0,0291[c]
		0,1109	−0,0277
		0,1081	−0,0093
		0,1008[c]	−0,0109[c]
3. Perturbation	Orbitales de Hückel	0,0900	−0,0135
	Orbitales de Goodman et Hoyland	0,0846	−0,0080
	Orbitales localisées	0,0953	−0,0178

Dans les calculs par perturbation on a utilisé pour les éléments de matrice de $\mathcal{H}_0$ et V les approximations de Pariser et Parr avec $W_\mu = -11{,}27$ eV, $\beta = -2{,}371$ eV et les intégrales coulombiennes données à la Réf. [24]. Pour les éléments de matrice de T on n'a calculé que les intégrales coulombiennes bicentriques, les orbitales atomiques étant des fonctions gaussiennes d'exposant $\zeta = 0{,}403$ [2].

[a] Hutchinson, C. A., et B. W. Mangum, J. chem. Physics **34**, 908 (1961).

[b] Brandon, R. W., R. E. Gerkin et C. A. Hutchinson: J. chem. Physics **37**, 447 (1962).

[c] Voir Ref. [27]. - Sur la première ligne: résultat de l'interaction de configuration seule, sur la deuxième ligne IC + contribution des diexcités par perturbation.

[d] Voir Réf. [10]. - Les éléments de matrice de T sont calculés soit avec seulement les intégrales coulombiennes (première ligne), soit avec toutes les intégrales.

[e] Voir Réf. [26].

A. Orbitales délocalisées

On peut comparer les résultats obtenus par la méthode de perturbation (Tableau 1, Ligne 1) et par interaction de configuration entre le déterminant représentant la configuration triplet de plus basse énergie et les autres triplets monoexcités dans le cas des orbitales moléculaires obtenues par la méthode de Hückel (Tableau 1, Ligne 3). Nous ne discuterons pas les valeurs trouvées pour E dont la dispersion est beaucoup trop grande. Pour D la différence entre les résultats de l'interaction de configurations et du calcul de perturbation est de l'ordre de 20%.

A priori, elle peut être attribuée au moins à trois effets:

1. Les coefficients C_i du développement de la fonction d'onde dans un calcul d'interaction de configurations ne sont pas identiques aux coefficients C_i'

$$\Psi = \sum_i C_i \Psi_i$$

$$\Psi' = \sum_i C_i' \Psi_i$$

obtenus dans un calcul de perturbation. Pour évaluer la grandeur de cet effet (on peut l'assimiler au terme $V^2 T$ de la formule (1)), nous avons calculé la contribution à D des états monoexcités, d'une part par perturbation pure, d'autre part en remplaçant dans la formule (2) les rapports C_i' par les coefficients C_i [24]. Or les résultats obtenus par ces deux méthodes sont respectivements 0,102 cm^{-1} et 0,100 cm^{-1}; il semble donc que cet effet soit négligeable.

2. Une deuxième origine possible à cette différence, et qui, elle, joue un rôle important, est la contribution (qui n'apparaît pas au premier ordre) des éléments

de matrice de l'opérateur d'interaction dipolaire T entre états excités (on peut l'assimiler au terme VTV de la formule (1)). C'est elle qui explique l'écart entre les valeurs 0,100 cm^{-1} et 0,115 cm^{-1} trouvés respectivement dans les calculs par perturbation et par interaction de configurations (Lignes 1 et 3).

La valeur de D obtenue avec un seul déterminant étant de 0,067 cm^{-1}, nous voyons que la correction passe de 0,031 cm^{-1} à 0,048 cm^{-1} suivant que l'on inclut ou non des éléments de matrice de T, ce qui correspond à une variation de 31%.

Avec des orbitales déterminées par minimisation de l'énergie du déterminant à couches incomplètes Ψ_0 [11] nous obtenons une différence relative encore plus grande. L'effet [illegible] suivant que l'on considère un seul déterminant, un calcul par perturbation ou un calcul par interaction de configurations, ce qui fait une différence de 45% entre les deux corrections.

3. Enfin nous pouvons étudier la contribution des états di- ou triexcités par rapport au déterminant à couches complètes représentant l'état singulet fondamental. Elle dépend beaucoup du type d'orbitales moléculaires que l'on utilise. Nous avons obtenu $-0{,}012\ cm^{-1}$ en partant des orbitales moléculaires de Hückel et $-0{,}0043\ cm^{-1}$ avec celles de Goodman et Hoyland [11]. Ce dernier résultat est voisin de celui de van der Waals et ter Maten ($-0{,}0046\ cm^{-1}$) [27]. La plus grande partie ($0{,}0083\ cm^{-1}$) de la différence entre nos deux résultats (0,012 à $0{,}0043\ cm^{-1} = 0{,}0077\ cm^{-1}$) représente la contribution des états monoexcités par rapport au plus bas triplet mais diexcités par rapport à l'état fondamental, dont la contribution est nulle (théorème de Brillouin [16]) quand on représente le triplet par le déterminant à couches incomplètes d'énergie minimum.

A l'aide de ces données, on peut évaluer la valeur de D obtenue à partir d'une fonction d'onde calculée soit par interaction de configurations entre tous les états mono et diexcités par rapport au plus bas triplet, soit par un calcul du second ordre par rapport à la perturbation due à la corrélation. Pour cela, nous supposons que le rapport des contributions des éléments de matrices de T entre états excités d'une part et entre états excités et Ψ_0 d'autre part, ne changent pas lorsque l'on considère les monoexcités seuls ou l'ensemble des mono et des diexcités. Nous trouvons ainsi $0{,}099\ cm^{-1}$ avec les orbitales de Hückel et $0{,}095\ cm^{-1}$ avec les orbitales de Goodman et Hoyland. Ces résultats sont très proches de ceux que donne un calcul par interaction de configurations avec des valeurs réduites pour les intégrales relatives à l'opérateur d'interaction dipolaire T ($0{,}099\ cm^{-1}$ [27], ou 0,097 [3]); cette réduction représenterait donc l'effet de la corrélation entre les électrons π plutôt que la contribution des électrons σ. Cette conclusion ne peut pas être considérée comme définitive:

d'une part l'évaluation des termes du 2ème ordre par rapport à la corrélation est évidemment trop grossière.

d'autre part il faudrait pouvoir séparer complètement l'effet des diverses approximations utilisées ici (intégrales coulombiennes monocentriques réduites semi-empiriquement, hypothèse de recouvrement différentiel nul pour les intégrales multicentriques relatives aux opérateurs V et T et utilisation de fonctions gaussiennes pour les intégrales relatives à T dont l'importance est à peu près la même, dans les trois cas, que celle des termes de 2ème ordre [10], [26]).

B. Orbitales localisées

L'utilisation des résultats précédents pour d'autres molécules n'est pas forcément valable, car il existe des compensations entre les contributions des divers états. De fait, si nous réduisons la sommation dans l'équation (2) aux deux états excités les plus bas (qui sont monoexcités par rapport au fondamental et diexcités par rapport au plus bas triplet) nous trouvons $D = 0{,}092\ \mathrm{cm}^{-1}$. La contribution de l'ensemble des autres états n'est que de $-0{,}002\ \mathrm{cm}^{-1}$ bien que celle de certains d'entre eux puisse être plus grande (jusqu'à $+0{,}008\ \mathrm{cm}^{-1}$). Cette caractéristique disparaît si nous construisons les états excités à partir d'orbitales occupées et virtuelles localisées

[illegible] sont combinées entre elles de manière à ce que l'état considéré soit inchangé et que la somme des intégrales de répulsion coulombienne diagonales soit maximum:

[illegible]

Dans le cas du plus bas triplet monoexcité par rapport à l'état fondamental, nous avons à combiner entre elles les quatre orbitales de la couche complète, les deux orbitales de la couche incomplète et les quatre orbitales virtuelles. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2 et la Fig. 2. Nous voyons que si les orbitales de la

Tableau 2. *Orbitales moléculaires localisées pour le plus bas triplet du naphtalène*

Atomes	Orbitales									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,072	0,103	0,299	0,462	0,0	−0,601	−0,299	0,103	−0,462	−0,072
2	−0,030	0,139	0,632	0,106	−0,372	0,0	0,632	−0,139	0,106	−0,030
3	−0,030	−0,106	0,632	−0,139	0,0	0,372	−0,632	−0,106	0,139	0,030
4	0,072	−0,462	0,299	−0,103	0,601	0,0	0,299	0,462	−0,103	0,072
5	−0,030	−0,462	−0,072	−0,103	−0,601	0,0	−0,072	0,462	−0,103	−0,299
6	−0,632	−0,106	0,030	−0,139	0,0	−0,372	−0,030	−0,106	0,139	0,632
7	−0,632	0,139	0,030	0,106	0,372	−0,0	0,030	−0,139	0,106	−0,632
8	−0,030	0,103	−0,072	0,462	0,0	0,601	0,072	0,103	−0,462	0,299
9	0,070	−0,185	−0,070	0,675	0,0	0,0	−0,070	0,185	0,675	0,070
10	0,070	−0,675	−0,070	0,185	0,0	0,0	0,070	−0,675	−0,185	−0,070

* Le déterminant à couche incomplète que l'on construit à l'aide de ces orbitales est identique à celui obtenu avec les orbitales de Hückel. Pour la numérotation des atomes cf. (Fig. 2 a).

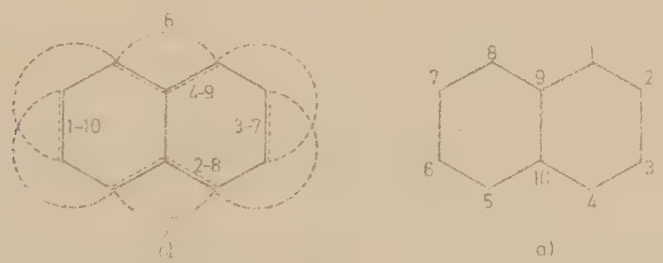


Fig. 2. a Numérotation des atomes dans le naphtalène. b Zones de localisation des orbitales dans le plus bas état excité du naphtalène (les numéros correspondent aux colonnes du Tableau 2)

couche complète et les orbitales virtuelles sont très localisées et bien appariées deux à deux, les deux orbitales ne possédant qu'un électron sont au contraire encore délocalisées.

On peut donc distinguer trois sortes d'états excités parmi ceux qui interviennent dans la perturbation (cf. Fig. 1):

ceux pour lesquels un ou deux électrons ont changé de région de l'espace dans l'excitation. On peut s'attendre à ce que leur contribution soit petite.

ceux pour lesquels un électron passe dans une orbitale virtuelle localisée dans la même région: leur contribution représente l'effet de la polarisation de spin de chaque paire. Remarquons que les états diexcités correspondants donnent une contribution nulle (etats non représentés dans la Fig. 1): l'effet de la corrélation de liaison est donc nul, du moins à cette approximation.

ceux où un ou deux électrons passent soit d'une orbitale doublement occupée à une de la couche incomplète, soit de l'une de celle-ci à une orbitale virtuelle. Ils représentent un autre effet de polarisation de spin (avec délocalisation) et la corrélation inter-liaison.

Numériquement la contribution de ces types d'états à [illegible] pour le premier (ce nombre n'est plus le résultat de compensations, mais la somme de petites contributions: la plus grande est de $-0{,}0012\ \mathrm{cm}^{-1}$), de $+0{,}0456\ \mathrm{cm}^{-1}$ pour le deuxième et de $-0{,}0131\ \mathrm{cm}^{-1}$ pour le troisième, soit en tout $D = 0{,}0953\ \mathrm{cm}^{-1}$.

On voit que la situation est ici très différente de ce qu'elle est pour l'énergie totale: la corrélation de liaison est nulle, et la polarisation de spin joue au contraire un rôle prépondérant. Mais ces résultats se prêtent aux mêmes critiques que celles formulées au paragraphe précédent.

Appendice I

Etant données deux bases différentes B_1 et B_2 d'états triplets provenant d'une même configuration, c'est à dire deux couplages différents des spins des électrons non appariés, on montre que la différence des contributions de cette configuration à D (ou E) donnée par l'équation (2) calculées dans les bases B_1 et B_2 est nulle à des termes en $V^2 T$ près.

Cela résulte du fait que les énergies de tous les états de B_1 et de B_2 ne diffèrent de l'énergie de l'un d'entre eux que par des intégrales d'échange. Cette énergie de référence, E_c, peut être celle d'un état de B_1, de B_2 ou de tout autre état triplet de la configuration. On a donc pour un état Φ_i d'énergie E_i de la configuration

$$\frac{1}{E_0 - E_i} = \frac{1}{E_0 - E_c} + \frac{\ell(V)}{E_0 - E_c}$$

où $\ell(V)$ représente les intégrales d'échange qui sont des infiniments petits du même ordre que ceux de la corrélation V.

On peut donc écrire pour la contribution à D des états de B_1:

$$D_1 = 2 \sum_{\Phi_i \in B_1} \frac{(\Psi_{0,1}, V\Phi_i)(\Phi_i, T\Psi_{0,1})}{E_0 - E_i} = \frac{2}{E_0 - E_c} \sum_{\Phi_i \in B_1} (\Psi_{0,1}, V\Phi_i)(\Phi_i, T\Psi_{0,1}) + \ell(V).$$

La contribution D_2 des états de B_2 est obtenue en remplaçant B_1 par B_2. On peut mettre en évidence dans chaque expression l'opérateur

$$P = \sum_{\Phi_i \in B_1} |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| = \sum_{\Phi_i \in B_2} |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|$$

qui est le projecteur sur l'espace engendré par les triplets de la configuration considérée. Ce projecteur est évidemment indépendant de la base.

Appendice II

Etant donné une configuration C_1 à deux électrons non appariés et une configuration C_2 diexcitée par rapport à la première, à six électrons non appariés, on montre qu'il est possible de trouver un couplage de ces six électrons donnant des fonctions propres de l'opérateur de spin S^2 tel que l'on ait toujours

$$(\Psi_{0,1}, V\Psi_i)(\Psi_i, T\Psi_{0,-1}) = 0$$

où $\Psi_{0,1}$ et $\Psi_{0,-1}$ représentent des triplets de C_1 de composante S_z égale respectivement à $+1$ et -1, où Ψ_i est l'une des fonctions de C_2, et où V et T sont les opérateurs définis au paragraphe 1.

Comme V commute avec l'opérateur de spin, ce résultat est évidemment vérifié si Ψ_i n'a pas même valeur de S ou S_z que $\Psi_{0,1}$, c'est-à-dire si S ou $S_z \neq 1$. On ne doit donc le démontrer que pour les états de C_2 tels que $S = S_z = 1$.

Posons, en abandonnant la partie couche complète commune aux deux configurations

$$\Psi_{0,-1} = N_0 \quad \text{dét} \quad |\varphi_i^{+1/2}\,\varphi_i^{-1/2}\,\varphi_j^{+1/2}\,\varphi_i^{-1/2}\,\varphi_k^{1/2}\,\varphi_l^{\ldots}|$$

et désignons par Φ_i l'un des déterminants de C_2:

$$\Phi_i = N_i \quad \text{dét} \quad |\varphi_i^{S_i}\,\varphi_m^{S_m}\,\varphi_j^{S_j}\,\varphi_n^{S_n}\,\varphi_k^{S_k}\,\varphi_l^{S_l}|$$

où φ_i^S est une spin-orbitale construite avec la partie d'espace φ_i et une fonction de spin telle que $S_z = S_i$.

Il est facile de vérifier que parmi les quinze déterminants Φ_i tels que $S_z = 1$, il y en a un seul qui ne diffère pas de $\Psi_{0,-1}$ par plus de deux spin-orbitales. C'est le déterminant:

$$\Phi_0 = N_i \quad \text{dét} \quad |\varphi_i^{+1/2}\,\varphi_m^{-1/2}\,\varphi_j^{+1/2}\,\varphi_n^{+1/2}\,\varphi_k^{-1/2}\,\varphi_l^{+1/2}|$$

Il en résulte que tous les triplets de C_2 ayant une composante nulle sur Φ_0 vérifient trivialement la proposition. Il ne reste donc à la démontrer que pour la projection Φ_0' de Φ_0 sur l'ensemble des triplets de C_2. Ce que l'on fait en établissant que

$$(\Psi_{0,1}, V\Phi_0') = 0$$

à l'aide des quatre propositions suivantes:

1. Φ_0' a des composantes égales et non nulles [17], [19] sur les six déterminants Φ_i de C_2 tels que

$$S_z = S_{\ldots} = 1$$

Soit α cette composante.

2. Ces déterminants sont les seuls tels que

$$(\Psi_{\dots}, [illegible]) = 0$$

3. Soit Φ'' la somme des quinze déterminants Φ_i de spin $S_z = 1$; il résulte de 1. et 2. que

$$\sum_{\alpha} (\Psi_{0,1}, V\Phi'_{\alpha}) = (\Psi_{0,1}, V\Phi'').$$

4. Comme le spin total de Φ'' est égal à $3(\langle S^2 \rangle = 12)$, les deux éléments de matrice ci-dessus sont nuls.

Appendice III

Nous montrons ici que, pour deux états triplets donnés $\Psi_{1,m}$ et $\Psi_{2,m'}$, où m représente la valeur de la composante S_z de l'opérateur de spin, les éléments de matrices de T qui contribuent à D et à E ont même expressions. On a vu que, d'après le théorème de Wigner-Eckart, ces éléments de matrice sont les suivants:

$$D_{12} = (\Psi_{1,1}, T\Psi_{2,1})$$

$$E_{12} = (\Psi_{1,1}, T\Psi_{2,-1})$$

Or T peut être mis sous la forme

$$T = \sum_{ij} \sum_{q=-2}^{+2} R_{ijq} S_{ijq}$$

où i et j sont les électrons et R_{ij} et S_{ij} deux opérateurs tensoriels irréductibles d'ordre 2 dont l'une des composantes R_{ijq} ne dépend que de la position et l'autre, de composantes S_{ijq} que du spin.

Comme la propriété de l'invariance n'est utilisée ici que pour le spin, nous introduisons cinq opérateurs T_q^p d'indice p et de composantes q données par

$$T_q^p = \sum_{ij} R_{ijp} S_{ijq}. \qquad (1)$$

Ce sont des opérateurs tensoriels irréductibles à cause de leurs règles de commutation avec les opérateurs de spin, et leurs éléments de matrice se factorisent d'après le théorème de Wigner-Eckart en

$$(\Psi_{1,m}, T_q^p \Psi_{2,m'}) = (\Psi_1 \| T^p \| \Psi_2)(12, m'q | 1m) \qquad (2)$$

où $(12, m'q | 1m)$ est le coefficient de Clebsch-Gordon habituel.

Par ailleurs, étant donné la forme des fonctions $\Psi_{1,m}$ et $\Psi_{2,m'}$ (somme de produits de fonctions d'espace et de spin à un électron) et de l'opérateur T_q^p. On voit que l'Éq. (2) peut aussi être mise sous la forme

$$(\Psi_{1,m}, T_q^p \Psi_{2,m'}) = \sum_{ijkl} C_{ijkl}^{mm'q} (\varphi_i(1)\,\varphi_j(2), R_{12p}\,\varphi_k(1)\,\varphi_l(2)) \qquad (3)$$

où $\varphi_i, \varphi_j, \varphi_k, \varphi_l$ sont des fonctions monoélectroniques d'espace et où $C_{ijkl}^{mm'q}$ est un coefficient qui ne dépend pas de l'expression de l'opérateur R_{ijp}, donc, entre autre, ne dépend pas de l'indice p.

Comparant les Eqs. (2) et (3) nous voyons que les coefficients $C_{ijkl}^{mm'p}$ contiennent un facteur commun dépendant des indices m, m' et q : autrement dit, on a :

$$(\Psi_{1,m}, T_q^p \Psi_{2,m'}) = (12, m'q|1m) \sum C_{ijkl}(\varphi_i(1)\,\varphi_j(2), R_{12p}\,\varphi_k(1)\,\varphi_l(2))$$

Tenant compte alors de la règle de sélection des coefficients de Clebsch-Gordan

$$m = m' + q\,.$$

Nous en tirons finalement

$$D_{12} = (12, 10|11) \sum_{ijkl} C_{ijkl}\,\varphi_i(1)\,\varphi_j(2), R_{120}\,\varphi_k(1)\,\varphi_l(2)$$

[illegible]

avec les mêmes coefficients C_{ijkl}.

References

1. Bethe, H. A., and E. E. Salpeter: Quantum mechanics of one and two electrons atoms. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer 1957.
2. Boorstein, S. A., and M. Gouterman: J. chem. Physics **39**, 2443 (1963).
3. Brianen, J. S., and M. K. Orloff: J. chem. Physics **45**, 4747 (1966).
4. Capello, D., and A. Pullman: Theoret. chim. Acta (Berl.) **8**, 383 (1967).
5. Chung, A. L. H.: J. chem. Physics **46**, 3144 (1967).
6. Cohen, E. R., and J. W. M. Dumond: Rev. mod. Physics **37**, 537 (1965).
7. Dalgarno, A., and J. T. Lewis: Proc. Roy. Soc. (London) A **233**, 70 (1965).
8. Edmiston, C., and K. Ruedenberg: Rev. mod. Physics **34**, 457 (1963).
9. Epstein, P. S.: Physic. Rev. **28**, 695 (1926).
10. Goodfrey, M., C. W. Kern, and M. Karplus: J. chem. Physics **44**, 4459 (1966).
11. Goodman, L., and J. R. Hoyland: J. chem. Physics **34**, 1446 (1961).
12. Hall, G. G., and A. T. Amos: Adv. in Atomic and Molecular Physics, Vol. 1, p. 1, edit. D. R. Bates and I. Esterman. New York: Academic Press 1965.
13. Hiroike, E.: J. Phys. Soc. Japan **22**, 379 (1967).
14. Hirschfelder, J. O., W. Byers Brown, and S. T. Epstein: Adv. Quant. Chem. **1**, 255 (1964).
15. Hutchinson, C. A., and B. W. Mangum: J. chem. Physics **29**, 952 (1958).
16. Lefebvre, R.: J. Chim. physique **54**, 158 (1957).
17. Lowdin, P. O.: Physic. Rev. **97**, 1509 (1955).
18. Malrieu, J. P.: J. chem. Physics **46**, 1654 (1967).
19. Manne, R.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 116 (1966).
20. McLachlan, A. D.: Mol. Physics **6**, 441 (1963).
21. McWeeny, R., and Y. Mizuno: Proc. Roy. Soc. (London) A **259**, 554 (1961).
22. Nesbet, R. K.: Proc. Roy. Soc. (London) A **230**, 312, 322 (1955).
23. — Colloques internationaux du C.N.R.S., **164**, 87 (1966).
24. Pariser, R.: J. chem. Physics **24**, 250 (1956).
25. Pullman, A., and E. Kochanski: Int. J. Quantum Chem., Symp. n° 1, 251 (1967).
26. Thomson, C.: Mol. Physics **11**, 197 (1966).
27. van der Waals, J. H., and G. Ter Maten: Mol. Physics **8**, 301 (1964).
28. Ying-Nan Chiu: J. chem. Physics **39**, 2736, 2749 (1963).

BIBLIOGRAPHIE

(1) WEISSBLUTH M., Molecular Biophysics, B. Pullman et M. Weissbluth, Acad. Press., N.Y., 1965, p.207.

(2) VAN DE WAALS J.H. et de GROOT M.S., Mol. Phys., 2, 333 (1959).

(3) BETHE H.A. et E.E. SALPETER : Quantum mechanics of one and two electrons atoms, Berlin, Göttinger Heidelberg Springer, 1957.

(4) DAVIES D.W., The theory of the Electronic and Magnetic Properties of Molecules, J. Wiley et Sons,(London, New York, Sydney, 1967).

(5) Mc CONNELL H.M., Proc. Natl. Acad. Sci. US, 45, 172 (1959).

(6) HAMEKA H.F. et L.J. OOSTERHOFF, Mol. Phys., 1, 358 (1958).

CHAPITRE IV

UTILISATION D'UNE METHODE DE TYPE "HUCKEL GENERALISEE ITERATIVE" PRENANT EN COMPTE TOUS LES ELECTRONS DE VALENCE POUR L'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE CERTAINES BASES PURIQUES ET PYRIMIDIQUES.

Le travail présenté dans ce chapitre a été effectué dans le laboratoire de Biochimie théorique de Paris sous la direction de Madame PULLMAN et en collaboration avec A. DENIS et M. GILBERT.

Une étude systématique sur les bases puriques et pyrimidiques a été entreprise dans la laboratoire de Biochimie théorique de Paris. Dans ce cadre, nous avons étudié à partir d'une méthode de type "Hückel" itérative généralisée, un certain nombre de ces bases. Les approximations utilisées ont été décrites dans la 1ere partie (Chapitre I, ref.(4)). Cette étude a été faite en collaboration avec M. GILBERT et A. DENIS. J'ai participé à l'adaptation du programme sur CDC 3600 et fait une exploitation concernant la purine (P), l'adénine (A), la guanine (G), la cytosine (C) et l'uracile (U). Les moments dipolaires ont été calculés par A. DENIS et M. GILBERT.

Theoret. chim. Acta (Berl.) 10, 231 – 239 (1968)

All Valence-Electrons Calculations on Purines and Pyrimidines

II. An Iterative Extended Hückel Computation*

A. Pullman, E. Kochanski, M. Gilbert, and A. Denis

Institut de Biologie Physico-Chimique, Laboratoire de Biochimie Théorique, associé au C.N.R.S.
13, rue Pierre Curie, Paris 5e, France

Received January 11, 1968

An iterative extended Hückel calculation (IEHC) has been performed for the purine and pyrimidine bases of the nucleic acids. The results presented concern the electron distribution and the dipole moments, the atomic orbital populations and the "hybridization" ratios, the energies of the molecular orbitals and the ionization potentials. In particular, the relative orders of the dipole moments and of the π-ionization potentials are correctly reproduced but their absolute values are too great.

Die Purin- und Pyrimidinbasen der Nukleinsäuren wurden mit einer IEHC-Näherung berechnet. Es werden die Elektronenverteilungen, die Dipolmomente, die AO-Population, die Hybridisierungskonstanten, die MO-Energien und die Ionisationspotentiale angegeben. Die Reihenfolge der Dipolmomente und π-Ionisationspotentiale wird richtig erhalten.

La méthode de Hückel étendue itérative a été utilisée pour l'étude de la structure électronique des bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques. Les résultats présentés concernent la distribution des charges électriques et les valeurs des moments dipolaires, les populations des orbitales atomiques et les constantes d'hybridation, les énergies des orbitales moléculaires et les valeurs des potentiels d'ionisation. En particulier, les valeurs des moments dipolaires et des potentiels d'ionisation π tout en étant dans le bon ordre relatif sont trop élevées en valeur absolue.

A) Introduction

The last few years have seen the appearance of a number of approximations of the method of molecular orbitals aiming at the simultaneous treatment of all valence electrons in large molecules. The pioneering contribution in this domain is the "extended Hückel theory" of Hoffmann [1] which has met with a considerable success in particular in problems connected with shape and conformation [2, 3]. On the other hand, however, the prediction of properties connected with the coefficients of the atomic orbitals or the energy location of the individual molecular orbitals seems to be less reliable [illegible] procedure have been proposed which essentially amount to make the diagonal matrix elements [illegible] by an iterative process [5, 6, 7]. Moreover the use of Clementi's atomic orbitals [8] is advocated by many authors [7, 9] as well as the replacement of the Wolfsberg-Helmholtz expression of the non-diagonal matrix elements by Cusachs' relation [9]. All these improvements have recently culminated in an "iterative extended Hückel" scheme which is advocated to yield results in satisfactory agreement with experiment [10, 11] for quantities such as orbital energies and dipole mo-

* This work was supported by grant No. GM-12229 of the U.S. Public Health Service (National Institute of General Medical Sciences).

ments. This and some results recently obtained in our laboratory [12] has encouraged us to use the procedure for the calculation of the fondamental bases of the nucleic acids.

The electronic structure of these compounds has been thoroughly investigated by different refinements of the π-electron approximation [13] since the first Hückel calculation in 1956 [14]; and the σ-framework has been explicitely introduced [15, 16] in a semi-empirical fashion, so as to permit dipole moment predictions. The simultaneous treatment of all σ and π-electrons, with no hypothesis on the hybridization of the atomic orbitals is however extremely desirable. The extended Hückel theory and the self consistent CNDO method have been recently applied for this purpose to these compounds in our laboratory [17, 18]. This work reports the results obtained by an iterative extended Hückel method.

Table 1. *Diagonal parameters used in the iterative extended Hückel scheme (eV).* $H_{\mu\mu} = A + Bq_\mu$

Atom	A		B
H	13.6		14.4
C	21.2	11.4	11.9
N	[illegible]	[illegible]	[illegible]
O	[illegible]	[illegible]	[illegible]
S	[illegible]	[illegible]	[illegible]

The procedure and its parametrization have been described elsewhere [12, 19]. We shall refer to it as the IEHC procedure, the C indicating that the Cusachs formula is used for non-diagonal matrix elements and that diagonal matrix elements are choosen according to Cusachs and Reynolds [6]. Table 1 summarizes the numerical values utilized.

We shall focus our attention on the results obtained for uracil, cytosine, guanine and adenine (U, C, G, A). The results for purine (P) are given for comparison.

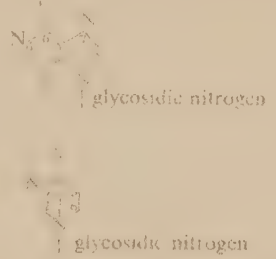


Fig. 1. Numbering of the atoms on the purine and pyrimidic skeletons and direction of the y axis

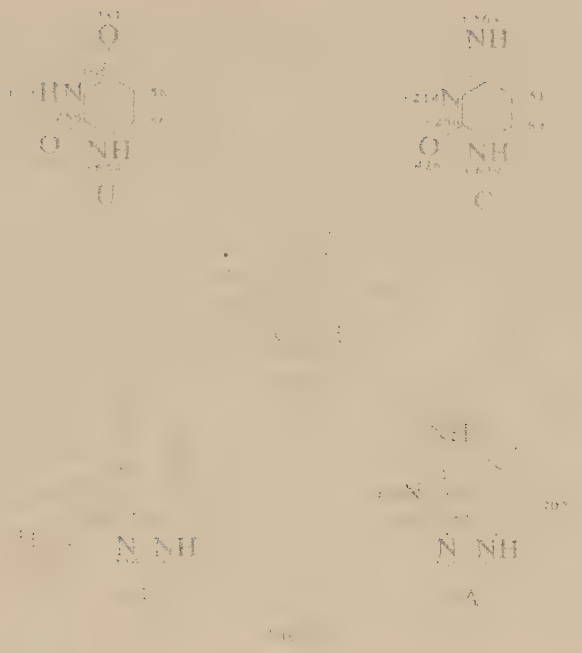
B) Electron Distribution and Dipole Moments

Fig. 2, a, b, c, gives the distributions of the gross atomic populations corresponding to Mulliken's partition [20] for total, σ and π-charges respectively.

Some interesting features of these electron distributions can be observed:

a) *Total Net Populations:* as would be expected, the more electronegative atoms bear the larger negative charges. Thus all the carbonyl oxygens carry

Fig. 2. c. Net atomic charges: a the total net charges; b the σ-net charges; c the π-net charges



charges of about 0.5 e; the pyridine-type nitrogens attract from 0.2 to 0.3 electron units whereas pyrrole-like nitrogens are clearly less negative. The carbon atoms are generally globally positive with the exception of C_2 in adenine and C_5 in both pyrimidines. All the hydrogens are positively charged, the loss of electron occuring more easily along NH than along CH bonds. The NH_2 groups show an interesting constancy in global appearance. *Qualitatively*, all these findings are in fair agreement with the image of the total net populations obtained by the semi-empirical approach [15, 16]. A separate examination of the σ and π-distributions reveals however some interesting features.

b) *Net σ- and π-Populations:* Insofar as the IEHC method treats all valence electrons simultaneously including the interplay of charges one upon another by an iteration procedure, it is all the more interesting to decompose the resulting populations into their σ- and π-contributions. Then, it appears that the large global negativity of the carbonyl oxygens and of the pyridinic nitrogens is the result of a very large negative σ-charge with a larger excess in π-population. On the other hand, the final small negative pyrrolic nitrogens appear as such as a result of a very high σ-population resulting in a strong repelling of the π-electrons *ex* this center; a similar, although less marked, pattern is shown by the NH_2 nitrogens. A very drastic consequence of this NH behavior is a σ-discharge of all the carbon atoms which in turn attract the π-electrons as a result of both their own σ-positivity and of the repulsion of the NH-nitrogens for their π-electrons. Thus the image of the π-populations appears rather non-conformist since practically all the ring atoms bear an excess of π-electrons obviously coming from the

Diagrams of the σ- and π-distributions, which were not detailed in the original publications can be found in the review cited [15].

high delocalization of the pyrrollic π-lone pairs, with some carbon atoms even richer in π-electrons than pyridinic nitrogens. It would seem that this situation is not quite reasonnable, and that it is partly due to a poor choice of the basic matrix elements of the Hamiltonian for the nitrogen atom in the state $sxyz^2$ [21].

c) *Dipole Moments:* Notwithstanding the aforementioned probable deficiencies of the calculated electron distributions it is interesting to consider the dipole moments which they generate. We have evaluated them in the point-charge approximation although we do not forget the objections which may be raised in [illegible] the defects of the equipartition of the overlap populations [illegible]. With the above-mentioned reservations in mind, it is however interesting to observe that the calculated values (Table 2) follow a trend qualitatively similar to that displayed by the values calculated previously by Berthod, Giessner-Prettre and Pullman [16] and already present in the early simpler evaluations [15, 23]: cytosine and guanine are predicted to have dipole-moments of the same order of magnitude, much larger than uracil, itself with a larger moment than adenine. The values themselves, however, appear too large with respect to the known experimental values and to the calculated values quoted, a feature which is probably a consequence of the exaggeration of the electron displacements previously mentioned. A very striking features of the results is the similarity in the directions of the total moments obtained by different methods (see Ref. [19] for a detailed comparison).

Table 2. *Dipole moments (Debye units). In every column, the first number is the dipole length, the second number is the angle in degrees of the moment with the* [illegible]

molecule	μ_σ		μ_π		μ_σ		$\mu_{tot.}$		$\mu_{exp.}$[a]
A	0.48	−1.2	5.94	132.3	1.70	50.4	4.39	104.3	3.0
P	0.53	172.4	5.11	47.6	2.48	31.5	7.22	56.6	4.3
I	2.16	75.3	4.76	19.4	1.39	34.0	7.63	35.7	3.9
C	2.39	106.0	8.12	127.4	3.48	90.0	[illegible]	[illegible]	
G	0.66	13.0	11.2	−33.8	3.85	−12.4	[illegible]		

[a] Values taken from Ref. [23] (for 9-methyl-adenine, 9-methyl-purine, and 1,3 dimethyl-uracil respectively).

The examination of the different components of the moments shows that i) the important trends both in relative values and in directions are largely due to the π-components, ii) the hybrid moments are not very different from those obtained by the CNDO method [18], iii) the σ-components add up in general with the other contributions. This is to be opposed to the CNDO results as has been discussed elsewhere [21].

C) Atomic Orbital Populations

Table 3 gives the populations in each atomic orbital 2s, $2p_x$, $2p_y$ at the end of the iterative procedure. (The x and y axis are oriented as shown in Fig. 1.)

[illegible]

i) In all carbonyl compounds a typical "hybridization" on oxygen is $s^{1.7}p^{3.4}$. Moreover in each case there appears a nearly complete pure p lone-pair on the axis perpendicular to the C=O bond (this is directly visible on the CO bond of U

[a] Since the point charge approximation does not include the hybrid moments, we have evaluated them separately as in the CNDO method [22].

and on the CO bond of G) where the decomposition $s^{1.96}y^{1.46}$ appears. Thus, this IEHC-calculation favors a structure of the oxygen atoms akin to the classical $di^2\,di\,s^2z = (s^{1.5}y^{1.5}x^2z)$ hybridization.

ii) The nitrogens fall into two different categories with NH_2 and NH nitrogens [illegible] value $s^{1.4}(xy)^{2.7}$. The first type is quite far from the classical $tr\,tr\,tr\,\pi'$ valence-state $(s(xy)^2)$, whereas the second type corresponds roughly to $tr^2\pi(s^{1.3}(xy)^{2.7})$ with however, no individualization of the trigonal hybrids.

iii) Typical ratios for carbon are $s^{1.2}(xy)^{1.1}$ or $s^{1.1}(xy)^{1.8}$ to be compared to the classical trigonal hybrids $s(xy)^2$.

All "hybridization ratios" show a larger 2s-character than the usual trigonal hybrids.

D) Energies of the Molecular Orbitals

Table 4 gives the calculated energies of all the occupied molecular orbitals obtained.

The following observations can be made on the data:

i) There is a very large intermingling of the σ and π-levels with no appearance of a superficial "π-shell" as was sometimes implicitely admitted in π-electron calculations. Although the details may differ, the interspersing of the σ-levels

Table 4. Occupied orbitals, sizes exceeded (eV). Unlabeled orbitals are σ-levels

33.09	31.35	32.8	31.86	
29.83	28.86	30.60	29.33	
27.98	26.76	26.73	26.97	
			24.94	
			23.67	
			22.02	
	16.92	19.12	19.49	
	16.23	18.67	17.93	
	15.63	17.24	16.81	π
	14.28	16.50	π 15.86	
	13.72	π 16.10	15.34	π
	π 14.68	15.54	π 14.58	
π 13.70	13.11	15.40	14.20	
12.19	π 12.99	π 14.74	14.13	π
11.46	11.17	14.68	13.59	
π 11.31	10.86	π 14.14	π 13.44	π
π 11.06	π 10.54	13.71	13.01	
9.89	π 10.49	12.87	π 13.15	π
9.43	9.07	π 12.46	11.84	
		11.92	π 11.67	
		π 10.93	10.76	
		π 10.31		

among the π-orbitals seems to be a constant feature in all calculations including all valence-electrons [21]. The same mixing appears also in recent non-empirical SCF calculations made in a Gaussian basis set on pyrrole [24], pyridine [25] and pyrazine [26]. It may be added that this mixing of σ- and π-levels does not occur in the IEHC virtual orbitals in which the π^*-levels are grouped below the σ^*-levels.

iii) The homo (highest occupied molecular orbital) is a σ-orbital, the first π-level coming below. (In uracil there are even two such σ-orbitals above the first π-level.) It seems probable, on the basis of comparison with other all valence electron calculations that this particular result is an artefact of the parametrization of IEHC [21]. Whatever the situation is, it is interesting to look more carefully at the highest occupied π-level. The order of its increasing energy is (in absolute values):

[illegible]

Thus insofar as the orbital energy gives a measure of the electron-donor ability of a molecule, guanine appears as the best π-donor and uracil as the worst one among the four bases. This result agrees with our previous Pariser-Parr-Pople π-calculations [16] and with the order of the recently measured values of the ionization potentials for the bases [27]:

[illegible]

It is very interesting to remark that in all the carbonyl compounds, (U, C, G), the σ-*homo*(s) are essentially made of the oxygen p_x and p_y orbitals. A similar feature has been noted [18] in the highest σ-molecular orbital obtained by the CNDO-method, which however locates it immediately below the highest π-level. It seems that both in energy and in localization, one may indeed characterize "lone-pairs" of the carbonyl oxygens [21]. The same cannot be said for the nitrogen "lone-pairs" since no molecular orbital appears as made of pure or nearly pure nitrogen atomic orbitals.

Generally speaking it appears that the IEHC method points out to a number of interesting intrinsic features of the electronic structure of the molecules studied. It seems probable that its value and precision may be increased by refining its parametrization. Work along these lines is in progress in our laboratory.

Bibliography

1. Hoffmann, R.: J. chem. Physics 39, 1[illegible]
2. Allen, L. C., and J. D. Russell: J. chem. Physics 46, 1029 (1967).
3. Hoffmann, R.: J. [illegible]
4. Kato, H., T. Yonezawa, K. Morokuma, and K. Fukui: Bull. chem. Soc. Japan 37, 1710 (1[illegible]
5. Viste, A., and H. B. Gray: Inorg. Chem. 3, 1113 (1964).
[illegible]
7. Berthier, G., H. Lemaire, A. Rassat et A. Veillard: Theoret. chim. Acta (Berl.) 3, 213 (196[illegible]).
Clementi, E., and D. L. Raimondi: J. chem. Physics 38, 2686 (1963).
[illegible]
10. Carroll, D. G., A. T. Armstrong, and S. P. McGlynn: J. chem. Physics 44, 1865 (1966).
11. Rein, R., N. Fukuda, H. Win, G. A. Clarke, and F. Harris: J. chem. Physics 45, 4743 (1966).
12. Denis, A., et M. Gilbert: Theoret. chim. Acta (Berl.) (in press).
13. A review is given in A. Pullman, and B. Pullman: Adv. in Quantum Chemistry 5 (1968) (in press).
14. Pullman, A., B. Pullman, and G. Berthier: Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 243, 380 (1956).
15. Berthod, H., and A. Pullman: J. Chim. physique 55, 942 (1965).
16. [illegible], C. Giessner-Prettre, and A. Pullman: Theoret. chim. Acta (Berl.) 5, 53 (1966).
17. Jordan, F., and B. Pullman: Theoret. chim. Acta (Berl.) 9, 242 (1968).
18. Giessner-Prettre, C., and A. Pullman: Theoret. chim. Acta (Berl.) 9, 279 (1968).
19. Pullman, A.: International symposium on "Electronic Aspects of Biochemistry", New York Acad. of Sciences, New York, December 1967 (in press).
20. Mulliken, R. S.: J. chem. Physics 23, 1833 (1955).
21. Pullman, A.: "Yale Seminar on σ-electron calculations", Dec. 1967 (in press).
22. Pople, J. A., and M. Gordon: J. Amer. chem. Soc. 89, 4253 (1967).
23. De Voe, H., and I. Tinoco jr.: J. Molecular Biol. 4, 500 (1962).
24. Clementi, E., H. Clementi, and D. R. Davis: J. chem. Physics 46, 4725 (1967).
25. [illegible] J. chem. Physics 46, 4731 (196[illegible]
26. [illegible] J. chem. Physics 46, 4737 (19[illegible]).
27. Lifschitz, C., E. D. Bergmann, and B. Pullman: Tetrahedron Letters 1967, 4583.

Comparaison avec d'autres approximations

Des travaux sur ces mêmes molécules ont été faits simultanément ou postérieurement à l'étude présentée dans les pages précédentes dont un grand nombre au laboratoire même. La comparaison avec ces divers résultats fournit une indication sur la validité de telles approximations. C'est pourquoi outre nos propres valeurs (1), nous indiquons celles des niveaux d'énergie des orbitales occupées ainsi que les charges nettes totales obtenues par d'autres auteurs d'une part à partir du programme IBMOL avec des petites bases (3-4) (422-211 et 733-211).
D'après le Tableau I, on voit que si les 3 séries présentent toutes un mélange d'orbitales σ et π, l'ordre relatif de ces orbitales σ et π n'est pas absolument le même. Entre autre la méthode de Hückel généralisée itérative fournit des h.o.m.o. σ alors que dans les deux autres séries on obtient des orbitales π. Ceci est sans doute dû à la paramétrisation. Des calculs antérieurs utilisant les approximations Pariser-Parr (6) avaient fourni des h.o.m.o. d'énergie respectives 9.15 (U), 8.16 (C), 7.59 (G) et 7.92 (A). Nous voyons d'après tous ces résultats que l'hypothèse de la séparation σ-π n'est généralement pas vérifiée.

Nous notons également certaines différences dans les charges nettes totales σ et π. Ceci est illustré par la Figure 1. Le caractère très électronégatif de l'oxygène se retrouve dans les 4 séries mais les charges des autres atomes sont moins facilement comparables.

Récemment Bloor, Gilson et Billingsey (5) ont repris les mêmes approximations que nous et ont constaté qu'en incluant le moment dipolaire atomique, le moment de recouvrement et le terme provenant des populations de Mulliken, les moments dipolaires obtenus sont généralement en bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour des molécules de moment inférieur à 3 Debye, IEH et CNDO/2 donnent des résultats similaires mais pour des molécules de moment plus élevés la méthode CNDO/2 donne un meilleur accord avec l'expérience.

Nous voyons par conséquent que le type d'approximations utilisé influe sur les résultats obtenus. Il est néanmoins possible de tirer les informations intéressantes de tels calculs, mais il peut être difficile de différencier, dans les résultats finals, la partie intrinsèque de la partie due à la paramétrisation utilisé

TABLEAU I : Comparaison d'énergies d'orbitales moléculaires.

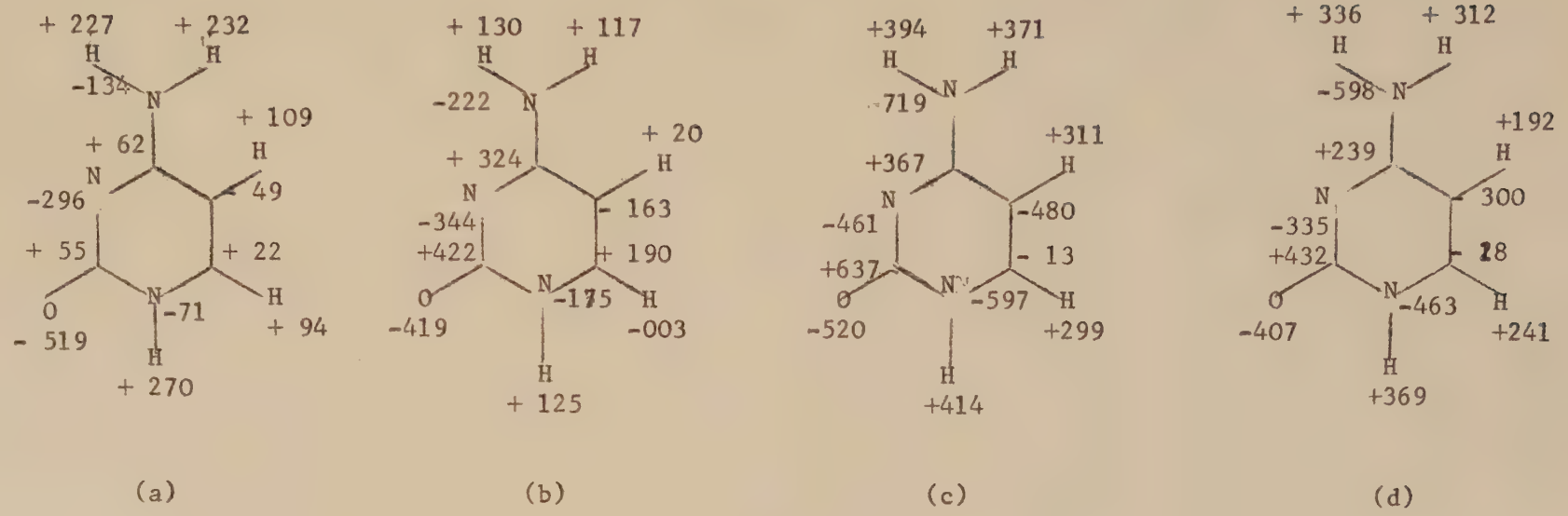
U			C			G			A			T		
a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
33.09	52.87		31.35	52.36	39.46	32.36	55.49		31.56	55.33	40.60		53.03	41.37
29.53	45.09		28.56	44.91	36.84	30.60	51.27		29.33	50.39	38.33		45.87	40.18
27.96	43.64		26.76	41.69	35.48	28.73	48.23		26.97	44.19	36.10		43.96	37.80
25.98	40.22		23.87	38.85	32.63	25.77	42.73		24.94	38.86	34.79		41.59	36.00
26.63	36.88		22.89	36.61	31.24	25.13	39.50		23.67	37.34	33.76		39.61	31.77
20.03	32.25		18.94	31.66	26.55	24.84	38.98		22.07	33.94	30.44		32.88	28.11
19.14	27.41		18.28	27.75	25.71	21.54	32.08		18.86	30.41	26.57		31.98	26.91
17.70	π 26.38		16.92	25.74	23.37	19.12	30.57		18.49	29.94	25.54		27.38	25.95
16.56	26.36		16.23	π25.53	22.58	18.67	28.50		17.98	27.73	25.13		π 26.90	23.02
16.33	25.71		15.63	25.45	21.78	18.24	27.82		16.81	π27.07	23.22		26.75	22.58
π16.29	21.39		π 15.25	20.96	20.31	17.02	π 27.60		15.99	25.64	21.79		24.74	20.99
π14.53	π 20.07		14.28	20.01	19.09	16.50	26.48		π15.86	22.62	20.64		π 22.21	π 19.57
14.29	19.83		13.72	π19.91	π18.73	π16.10	π 22.82		15.34	π21.15	20.36		21.35	19.13
13.85	19.12		π 13.68	18.40	18.51	15.54	22.46		π 14.28	20.51	π 19.34		20.00	17.72
π13.70	π 18.65		13.11	17.91	π16.27	15.40	21.61		14.20	19.82	18.85		π 19.66	π 17.55
12.19	17.72		π 12.99	π17.20	16.17	π14.74	20.60		14.13	18.07	18.30		19.22	17.52
11.46	16.42		11.17	15.56	π14.44	14.68	π 19.66		13.59	π17.89	17.83		18.58	16.80
π 11.31	13.83		10.86	13.68	11.89	π14.14	19.55		π 13.44	17.31	π 16.99		π 17.56	π 16.52
π11.08	π 13.18		π 10.54	π13.21	π11.45	13.71	17.38		13.01	15.76	π 14.93		17.42	16.28
9.89	12.90		π 10.39	11.81	11.40	12.87	16.75		π 12.15	15.11	14.11		15.88	15.09
9.43	π 11.88		9.07	π10.78	π 9.79	π12.46	15.65		11.84	π14.14	12.98		13.74	13.30
						11.97	π 15.34		π 11.67	13.11	π 12.79		π 13.10	12.11
						π11.73	15.08		11.07	π12.57	11.67		12.85	π 11.91
						11.52	π 14.21		π 10.43	11.46	11.27		π 11.37	π 10.96
						π10.93	π 13.11		10.26	π10.08	π 9.41			
						10.43	12.77							
						π10.31	11.55							
						9.21	π 9.06							

(a) à partir de la méthode IEH — A.PULLMAN, E. KOCHANSKI, M. GILBERT, A. DENIS, Th. Chim. Acta, 10, 231 (1968)

(b) à partir de CNDO/2 — C. GIESSNER-PRETTRE, A. PULLMAN, Th. Chim. Acta, 9, 279 (1968)

( ) à partir de IBMOL en base 422.211 — B. MELY et A. PULLMAN, Th. Chim. Acta, 13, 278 (1968)

Figure 1 cytosine = charges nettes totales suivant les approximations utilisées.



(a) (b) (c) (d)

(a) E H I Réf 1

(b) C N D O Réf. 2

(c) IBMOL2-422-211 Réf. 3

(d) IBMOL2-733-211 Réf. 4

BIBLIOGRAPHIE

(1) PULLMAN A., E. KOCHANSKI, M. GILBERT et A. DENIS, Theoret. Chim. Acta, 10, 231 (1968).

(2) GIESSNER-PRETTRE C., A. PULLMAN, Theoret. Chim. Acta, 9, 279 (1968).

(3) MELY B. et A. PULLMAN, Theoret. Chim. Acta, 13, 278 (1969).

(4) CLEMENTI E., J.M. ANDRE, M. Cl. ANDRE, D. KLINT et D. HAHN, J. Chem. Phys., sous presse.

(5) BLOOR J.E., B.R. GILSON et F. BILLINGSLEY, Theoret. Chim. Acta, 12, 360 (1968).

(6) BERTHOD H., C. GIESSNER-PRETTRE et A. PULLMAN, Theoret. Chim. Acta, 5, 53 (1966).

CHAPITRE IV

FONCTION D'ONDE NON EMPIRIQUE COMPLETE (AB INITIO) A PARTIR D'ORBITALES ATOMIQUES DE TYPE GAUSSIEN.- APPLICATIONS : STRUCTURE ELECTRONIQUE DES PETITS CYCLES ET CALCUL DE CONSTANTES DE COUPLAGE QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE.

Le travail présenté dans ce chapitre a été fait à Strasbourg sous la direction de M. J.M. LEHN, Maître de Conférences.

Dans la dernière étape de ce travail, des fonctions d'onde non-empiriques complètes (ab initio) ont été utilisées, le développement des ordinateurs et la mise au point dans quelques laboratoires (Chicago, MIT, IBM, New York University...) des gros programmes nécessaires ayant rendu possibles des calculs sur des molécules comportant outre des atomes d'hydrogène, quelques atomes de la 1ère et 2ème ligne du Tableau périodique.

Dans une première partie intitulée "The electronic structure of Cyclopropane cyclopropène et diazirine", nous présentons les résultats obtenus pour ces petits cycles (énergies d'orbitales moléculaires monoélectroniques, population, moment dipolaire, distribution de densité électronique).

Dans une deuxième partie nous exposons la méthode de calcul et les valeurs obtenues pour les constantes de couplage quadripolaire nucléaire de l'azote 14 dans un certain nombre de molécules.

The Electronic Structure of CYCLOPROPANE, CYCLOPROPENE, DIAZIRINE,

An *ab initio* SCF-LCAO-MO study.

The electronic structure of cyclopropane, cyclopropene and diazirine has been studied within the *ab-initio* SCF-LCAO-MO theoretical framework. The present results lead to a general bonding model for three-membered ring systems. Composition of the MO's, population analyses and electron density distribution diagrams were used to establish the nature of the bonding. The total electron density distributions in cyclopropane and in cyclopropene lead to a "bent bond" + "central hole" bonding model; however the bending angle is only ca. 5° and the central hole is not very deep with respect to the bonding regions (ca. 15% density depression). Special emphasis has been given to the nature of the σ bonds forming the ring system.

It has been found that the ring bonding in cyclopropane and in cyclopropene is due principally to three MO's:

- a low lying MO ($3a_1$) composed mainly of C(2s) AO's and contributing electron density principally *inside* the ring triangle
- two MO's ($6a_1$ and $3b_2$), which are the highest occupied MO's in cyclopropane and lie immediately below the π bond in cyclopropene, composed almost exclusively of C(2p) AO's in the ring plane and leading to electron density maxima *outside* the ring (density bending angle of ca. 70°) and to zero density in the centre of the ring.

In the case of diazirine these MO's are appreciably perturbed by the presence of the nitrogen lone pairs.

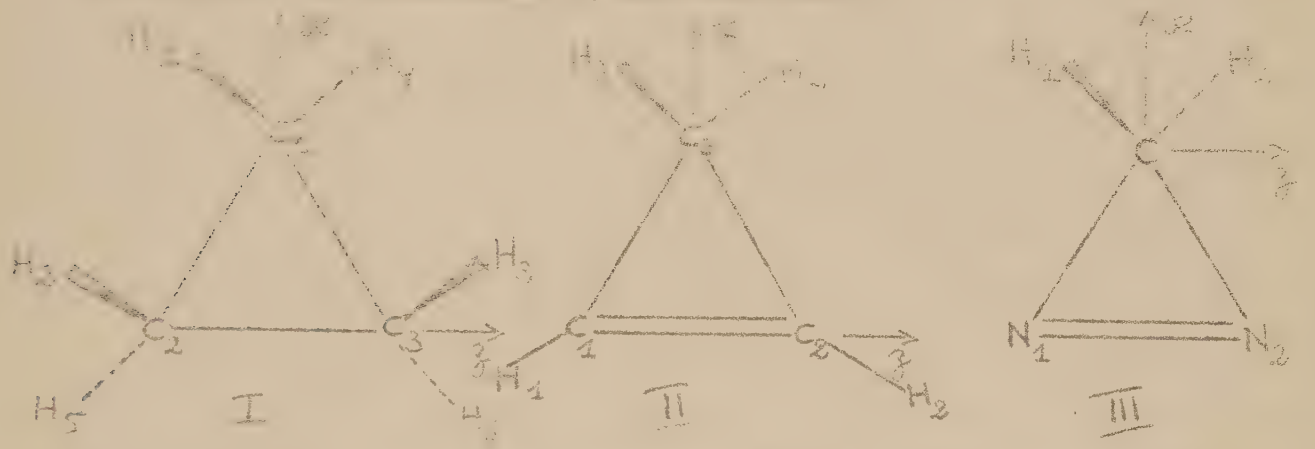
Three MO's contribute mainly to the description of the lone pairs, all of which also contribute to some extent to ring bonding. Furthermore, among these three MO's two lie below the π level, one of them being very low in energy. This is quite different from the usual picture.

The present bonding picture has been compared to former semi-empirical models (especially the Coulson-Moffitt and the Walsh models). The strain, the "$\sigma\pi$" character and conjugative properties of the three-membered ring are discussed on the basis of its electronic structure. The special bonding features of this system confer on it a *pseudo*-π (ψ-π) character; the bonds making up the ring may be considered as ψ bonds.

1. INTRODUCTION

The chemistry of strained, small ring systems has attracted much interest and a tremendous amount of work has been published and is still going on in this area [1]. The question of the ground state electronic structure of these systems has been subjected to numerous studies of semi-empirical type.

In view of the very broad interest of theoretical studies of small ring molecules we undertook an ab initio SCF-LCAO-MO study of three such compounds: cyclopropane (I), cyclopropene (II), and diazirine (III).



The electronic structures of cyclopropane [2-7] and of cyclopropene [8] have been studied within the hybridization scheme using the maximum overlap or the minimum energy criteria [2-8]. The resulting description is based on the "bent-bond" model introduced by Coulson and Moffitt [2]. An alternative model, which can be transformed into the bent-bond one [9], has been proposed by Walsh [10].

Various types of semi-empirical molecular orbital calculations (EHT, CNDO, modified PPP...) have also been performed on cyclopropane [11-17], cyclopropene [16,18] and diazirine [19]. The Floating Spherical Gaussian Model (FSGO) has been applied to cyclopropane [20]. Finally ab initio SCF-LCAO-MO calculations have recently been performed on cyclopropane [21,22]. A different basis

set has been used in the present calculation of cyclopropane and the computed total energy is nearer to the Hartree-Fock limit than the values previously reported [21,22]. Furthermore no study of this type has been published on cyclopropene or on diazirine.

2. METHOD

Method of Calculation.

The present calculation is of the SCF-LCAO-MO type using a basis set of gaussian functions. The CNDO/2 version of the IBMOL program has been used[1].

The gaussian basis set employed consists of 9 s and 5 p orbitals for carbon and for nitrogen, and of 4 s orbitals for hydrogen. The exponents of the gaussian functions are taken from the work of HUZINAGA [23]. In this way basis sets of 54,88 and 68 gaussian functions are obtained for compounds I, II and III respectively. "Contracted" basis functions [24] are then constructed by linear combination of these gaussian functions. The coefficients of the gaussian functions in the contracted functions are also taken from the atomic functions [23]. The first set of "contracted" functions consists of 4 s and 3 p functions for carbon and nitrogen and 2 s functions for hydrogen. These basis sets have already been described previously [25]. The contracted basis sets thus contain 42, 58 and 34 contracted gaussian orbitals for cyclopropane, cyclopropene and diazirine respectively. These contracted gaussian functions are then converted into symmetry-adapted functions. The cyclopropane molecule has been treated as a system of C_{2v} symmetry like cyclopropene and

---

[1] Information about this version may be obtained from Dr. A. Veillard, Centre de Calcul, C.R.N., B.P. 20/CR, 67-Strasbourg-3, France.

[illegible]. The [illegible] group to which the [illegible] C [illegible] indicated [illegible].

[illegible] bond length [illegible] cyclopropene II [illegible] listed [illegible] together with the [illegible] the various [illegible].

[illegible]ults of t[illegible]

Table I[illegible] and the orbital [illegible]rgies f[illegible] the atomic popula[illegible] analy[illegible] Figures [illegible]-7 [illegible]resent [illegible]. In all cases, the first [illegible]ee MO's which are [illegible] localized and nearly pure AO's, have been [illegible]tracted [illegible] the diagrams. Table VI lists the calculated and the experimental molecular properties ([illegible] energy, dipole moment, ionization [illegible]entials) for the [illegible]ee compounds[a].

3. [illegible]CUSSION

Be[illegible] our results it seems desirable to consider briefly [illegible] calculations [illegible] to the results obtained [illegible] necessary to use eleven gaussian p functions [illegible] bon and [illegible] six [illegible] functions for [illegible] order to [illegible] a wave function which would be very near to the [illegible] the inclusion of [illegible] functions (2p on hydrogen, [illegible]. However such large basis [illegible] problem of the contraction [illegible]. A detailed study has [illegible]

---

[a] [illegible] may be [illegible] from the author[illegible].

This is the lowest value reported so far; previous ab initio SCF calculations using gaussian functions [21] or gaussian lobe functions [22] lead to higher total energies. The total experimental energy is of -117.576 a.u.; it has been obtained from the ionisation potentials of the atoms [30], from the dissociation energies into atoms of the elements in their standard state [31] and from the heat formation of cyclopropane from the elements in their standard state [32] [3]. Using the theoretical energy of the separated atoms (calculated with the same basis set [23]) the binding energy is found equal to 0.94 a.u. as compared to an experimental value of 1.29 a.u. (see Table VI). The monoelectronic molecular orbital energies are given in Table II. There are four pairs of degenerate MO's. The energies obtained are similar to those of DUNNING, PEYERIMHOFF and WHITTEN [22].

The dipole moment is zero by symmetry. The ionization potentials present an interesting feature. The ionization potentials from the first two, doubly degenerated, levels differ markedly from the experimental values [33]. However, the two next ones are in very good agreement with the fifth and sixth experimental ionization potentials (see Table VI). One is then tempted to suggest that the two doubly degenerate potentials (i.e. altogether four levels) correspond to the first four experimental potentials. This might then mean that the disagreement between calculated and experimental values arises from a splitting of the doubly degenerate levels of the parent molecule each into two levels in the derived radical cation; such a splitting might originate in a Jahn-Teller distortion of the radical cation which removes the degeneracy and leads to four ionization potentials.

---

[3] All calculations have been performed for a temperature of 298°K, as the heat of formation of cyclopropane is given for that temperature [32].

further experimental and theoretical results are needed for an exact interpretation of this phenomenon to be given.

Electronic Structure of the [illegible] Molecule.

The nature of the [illegible] of cyclopropane may be studied by making use of the population analysis given in Table III and of the expansion coefficients of the [illegible] in the MO's. The three lowest MO's $1a_1$ ($1a'_1$) $2a_1$ [illegible] and $1b_2$ ([illegible]) are [illegible], nearly pure C(1s) atomic orbitals. $3a_1$ ([illegible]) is a strongly bonding MO describing the ring C–C bonds and containing mainly C(2s) AO's ([illegible]% s) and also C($2p_x$), C($2p_z$) ([illegible]% p) and H(1s) ([illegible]%). The degenerate MO's $4a_1$ and $2b_2$ (3e') are moderately bonding; they contribute almost exclusively to the C–H bonds and are composed of C(2s) (54% s), C($2p_x$) + C($2p_z$) ([illegible]% p) and H(1s) ([illegible]%) AO's.

The [illegible] $5a_1$ ([illegible]) MO's and the degenerate pair $1a_2$ (1e") and [illegible] complete the description of the C–H bonds and, on the whole, contribute only weakly to the C–C bonds being even C–C antibonding in the case of [illegible] or moderately ($5a_1$, $1a_2$, [illegible]) [illegible] C($2p_y$) for $1b_1$, $1a_2$ [illegible].

The [illegible] form a degenerate pair, they are weakly bonding and contribute almost exclusively to the C–C bonds, completing the description of the ring. These MO's contain mainly carbon 2p orbitals lying in the plane of the ring (C($2p_x$) + C($2p_z$) : 91% p), no C($2p_y$) (which contributes only to the C–H bonds) and a small amount of [illegible].

There are thus three MO's describing mainly the ring C–C bonds ($3a_1$, $3b_2$

[illegible] described [illegible] the [illegible] ($1a_1$, $2a_1$, [illegible] $5a_1$ [illegible]). Adding together the [illegible] within these two [illegible] character for the carbon charge distribution [illegible] character for the carbon [illegible] the C-H bonds.

[illegible] atomic [illegible] analysis (Table III) leads to a negative charge [illegible] positive charge (+0.23 e) for the [illegible].

The C-C overlap population [illegible] (Table III) is quite low, in agreement [illegible] in the strained cyclopropane molecule.

[illegible] distribution in the plane of the ring (Fig. [illegible]) [illegible] to the ring (Fig. [illegible]) and along the x axis (Fig. 7) present [illegible] density hole in the center [illegible] to the bonding regions. The point of maximum electron density [illegible] situated ca. 0.07 Å outside the [illegible] perpendicular to the C-C line; the line joining a C atom [illegible] a small angle of ca. 5° with the C-C line. Thus [illegible] outside the C-C axis. We [illegible] description of the bonding in cyclopropane, [illegible] hole being [illegible] not very deep with respect to [illegible] bonding regions (ca. [illegible]% density [illegible]). This bending angle is [illegible] one considers [illegible] electron distribution in [illegible] or in the three [illegible] (Fig. 2c). The [illegible] are given in figure 2d (see discussion [illegible]).

[illegible]

The [illegible] calculated for [illegible] amounts to [illegible] a.u. The total experimental energy [illegible] of [illegible] a.u. and [illegible] in the same way as for cyclopropane (vide supra), using [illegible] heat of formation [3[illegible]]. The calculated binding energy [illegible] compared to an experimental value of 1.043 a.u. [illegible]

The calculated dipole moment (0.47 D) and first ionization potential ([illegible]) [illegible] with the corresponding experimental [illegible] ([illegible]) respectively) (Table VI). The [illegible]

the computed dipole moments as from the CH_2 groups (positive end) towards the double bond (μ_x = -0.147 D; $\mu_y = \mu_z = 0$).

Electronic structure of the ground state of cyclopropene.

The electronic structure of the cyclopropene ground state may be studied by means of the molecular orbitals, the population analysis and the electronic density maps. The nature of the molecular orbitals and of the bonding may be dicussed using the population analyses of Table IV. The MO's $1a_1$, $1b_2$ and $2a_1$ are nearly pure C(1s) atomic orbitals. The other MO's are all more or less delocalized. $3a_1$ is a strongly binding MO which is delocalized over the whole ring and describes the C-C σ skeletton; it contains mainly carbon 2s atomic orbitals (66% s) and carbon $2p_x$ and $2p_z$ AO's (25% p). $4a_1$ is a binding MO which gives a large contribution to the C-H bonds of the methylene group.

The binding MO's $2b_2$ and $5a_1$ describe mainly the two vinylic C-H bonds. In this respect they may formally be considered respectively as the antisymmetric and the symmetric combinations of these two vinylic C-H bonds. $1b_1$ is a strongly binding MO describing mainly the C-H bonds of the CH_2 groups, but contributing also to the C_1-C_2 π bond. The MO's $6a_1$ and $3b_2$ are respectively weakly binding and weakly antibinding; they complete the description of the ring system and use mainly the carbon $2p_x$ and $2p_y$ AO's lying in the plane of the ring ($6a_1$: 88% p; $3b_2$: 87% p). Finally, $2b_1$ is a weakly binding MO which corresponds to the C_1-C_2 π bond; it is to a certain extent, delocalized over the C-H bond of the CH_2 group.

It thus appears that the MO's of type a_1 (except $4a_1$) and b_2 mainly contribute to the C-C σ bonds forming the ring system ($3a_1$, $6a_1$, $3b_2$) and to the vinylic C_1-H_1 and C_2-H_2 σ bonds ($2b_2$, $5a_1$).

On the other hand, the C_1C_2 π bond and the C_3-H_3 and C_3-H_4 σ bonds are described by the MO's of type b_1 and by $4a_1$. It is clearly apparent that the π bond ($2b_1$ mainly) is delocalized over the two C-H bonds of the methylene

[illegible], and conversely one [illegible] of the [illegible] ([illegible]) which gave the largest contribution to these C–H bonds is delocalized over the [illegible] bond.

The [illegible] analysis (Table [illegible]) shows that the carbon atoms bear a negative charge and the hydrogens a positive one. It is also apparent that there is a transfer of electronic charge (0.026 e) from the CH_2 group to the -CH=CH- groups in agreement with the [illegible] of the dipole moments. The carbon atoms C_1 [illegible] have the following charge distributions (Table IV):

$$[illegible]$$

$$[illegible]$$

[illegible] C_1 and C_2 are π acceptors (0.32 e each) and very weak [illegible] donors [illegible] from C_3 [illegible] acceptor (0.21 e) and a π acceptor [illegible].

The total overlap populations (Table IV) of the C–C bonds are quite low in [illegible] the fact that the system is very strained as in the case of cyclopropane. It is interesting to note that the overlap population of the C–C single bonds (C_1–C_3 and C_2–C_3) is slightly higher than in cyclopropane (Table III). The decomposition into σ and π overlap populations shows that the C_1 = C_2 double bond is two times more π-bonding than σ-bonding.

The [illegible] (Figures [illegible]) show clearly that the [illegible] line and [illegible] density at the center of the [illegible] cyclopropane. [illegible] that the C_1 = C_2 double [illegible] the corresponding [illegible]. The centre of the ring presents [illegible] electron density [illegible]. The total electronic [illegible] perpendicular to the ring (Figure 4a) and especially [illegible]

[illegible]

[illegible] [illegible] ($b_1 - 2\pi$) in the xy plane (Figure [illegible]) [illegible] the [illegible]calization of [illegible] density over the $C_1 - C_2$ [illegible] [illegible] (b_1 [illegible]).

[illegible]

[illegible] total molecular energy of [illegible] amounts to -1[illegible] a.u., as compared [illegible] a.u. obtained in the same way as [illegible] (see § [illegible]) [illegible] estimated heat of formation [[illegible]]. [illegible] a.u., the experimental value [illegible].

[illegible] dipole moments [illegible] D; μ_x = 2.47 D; $\mu_y = \mu_z = 0$; [illegible] ionization potential ([illegible] eV) are quite different [illegible] values ([illegible] [[illegible]] and [illegible].16 eV [[illegible]6] respectively). [illegible] especially important in the case of the dipole moment; [illegible] including polarization functions into the basis [illegible] the situation. An ionization potential of [illegible] eV [illegible] calculation [[illegible]].

El[illegible] ground state of diazi[illegible].

[illegible] of the ground state of diazirine [illegible] VI. The MO's $1a_1$, [illegible] and [illegible] (1s) [illegible].

[illegible] binding MO con[illegible] [illegible] moderately binding MO con[illegible] [illegible] C-H bonds. $2b_2$ is a moderately [illegible] strongly antibonding for the N-N σ bond and weakly [illegible]. This orbital corresponds to the $2b_2$ MO of cyclo[illegible], which contributes mainly to the vinylic C-H bonds. Similarly one may then expect that the present $2b_2$ MO of diazirine gives an important contribution to the nitrogen lone pairs. $1b_1$ is a strongly binding MO containing only $2p_y$

(N and C) and H(1s) AO's; it contributes to the C-N and C-H bonds as well as to the N-N π bond. $5a_1$ is a moderately binding MO which completes the description of the σ bonds and contains mainly nitrogen and carbon 2p AO's. $6a_1$ is a weakly antibonding MO and is strongly localized on the nitrogen atoms (0.93 e on each nitrogen). It contains 21% N(2s) and 72% N(2p) AO's and may be considered as contributing to the nitrogen lone pairs. $2b_1$ is a weakly binding MO describing mainly the N-N π bond but contributing also (to) the C-H bonds; it contains only H(1s) and $2p_y$ (on C and N) AO's. Thus as in the case of cyclopropene there is a delocalization of the C-H bonds into the π-bond. $3b_2$ is a weakly antibonding MO extending ower the nitrogen (0.61 e per nitrogen; 7% N(2s) and 54% N(2p)) and carbon (0.78 e; 34% $C(2p_x)$) atoms. It is antibonding for the N-N bond and very weakly bonding for the C-N bonds. It is similar to the cyclopropene $3b_2$ orbital but contributes much less to the ring C-N bonds than the cyclopropene $3b_2$ MO contributes to the corresponding C-C bonds. It is apparent that all the MO's have been more or less strongly perturbed with respect to cyclopropene by the introduction of the nitrogen atoms. The description of the ring bonds is much less well defined in diazirine than in cyclo-

[illegible] of the nitrogen lone pairs. The [illegible] $2b_2$, $6a_1$ and $3b_2$ which are strongly localized on the nitrogens contribute at the same time weakly to the C-N bonds and strongly to the nitrogen lone pairs. From their composition, it is seen that the $2b_2$, $6a_1$ and $3b_2$ MO's describe the nitrogen lone pairs ($6a_1$ being the most clearly defined lone pair MO) $2b_2$ providing mostly N(2s) character and $6a_1 + 3b_2$ mostly N(2p) character. That $2b_2$, $3b_2$ and especially $6a_1$ are "lone pair" MO's may also be seen in the electron density diagrams (see below). It is interesting to note the marked contribution of the low lying $2b_2$ MO to the description of the lone pairs which are commonly considered as being the highest occupied MO's. The lone pair MO $6a_1$, lying

below the N = N π bond MO $2b_1$, also shows the same trend. Thus "lone pair" MO's may lie well within other MO's.

It is worth noting that the $6a_1$ and $3b_2$ MO's bear strong resemblance to the nitrogen lone pair MO's obtained by CLEMENTI [37] for pyrazine ($9a_1$, $10a_1$ and $11a_1$ in ref. [37]) and have a similar N(2s) and N(2p) composition. However in the case of diazirine the N = N π orbital ($2b_1$) has an energy between the two lone pair levels (see Table II and figure 8) whereas for pyrazine all the π levels were found below the two lone pair MO's [37]. Extended Hückel type calculations [19] gave two highest occupied MO's which resemble to some extent the present $6a_1$ and $3b_2$ MO's but are not separated by the π MO.

The Mulliken population analysis (Table V) shows that the carbon and nitrogen atoms are negatively charged, the hydrogen atoms being positive. However the negative charges on the ring are much smaller than in the case of cyclopropene. The C and N atoms have the following charge distributions :

$$C : 1s^{1.98}\ 2s^{1.22}\ 2p_x^{1.73}\ 2p_y^{1.25}$$
$$N : 1s^{1.98}\ 2s^{1.89}\ 2p_x^{2.32}\ 2p_y^{0.97}$$

It is seen that the N atoms are σ-acceptors (0,21 e each) and very weak π-donors (-0,01 e each). C is a π-acceptor but retains its σ-population of the separated atoms whereas in the case of cyclopropene C_3 is found to be both σ- and π-acceptor; the difference may be attributed to the fact that in diazirine the carbon atom is attached to the more electronegative nitrogen atoms.

The total overlap populations (Table V) leads to some interesting conclusions. The C-N bonds are much weaker than the C-C single bonds in cyclopropene. The N = N bond is weakly σ-antibonding and π-bonding (MO's $1b_1$ and $2b_1$); the result is a weak N = N double bond.

The electron density diagrams (figures 5,6,7c) provide a closer look at the electronic structure of diazirine. The total electron densities are [illegible]

4. Electronic structures and the nature of the bonding in cyclopropane, cyclopropene and diazirine.

Before discussing the general features of the electronic structures of cyclopropane, cyclopropene and diazirine as they result from the present study, it [illegible] relations, they may bear to experimental data [illegible] theoretical models.

[illegible] atomic and overlap populations have no direct experimental [illegible].

[illegible] be studied by comparing computed total [illegible] the contour maps obtained from X-Rays diffraction [illegible]. The paucity of such data in the literature and the very high experimental accuracy required if meaningful results are to be obtained [38].

On the other hand, comparison of the electronic structures resulting from the present all electron SCF-LCAO-MO computations with those obtained from semi-[illegible] is rendered difficult by the fact that the concepts (hybridization, interorbital [illegible] maximum overlap...) are "eigenvalues" of the [illegible] theoretical method employed.

[illegible] features of the electronic structures of [illegible] studied here and point out the relations with the semi-empirical [illegible] the experimental data.

In doing so it is necessary to compare comparable entities (e.g. theoretical [illegible] with experimental ones) and not for instance interorbital [illegible] experimental or theoretical electron density distributions, as it ha[illegible].

Electronic structure of the three-membered ring system.

The semi-empirical Coulson-Moffit [2] and the Walsh [10] models for bonding in cyclopropane have been widely used in organic chemistry for discussing properties and reactivities of small ring systems. They both make use of the hybridization scheme.

The Coulson-Moffit model [2] leads to the "bent-bond" picture of the bonding in the cyclopropane ring; it has also been applied to cyclopropene [8]. The Walsh model makes use of three carbon sp^2 orbitals (occupied by two electrons) overlapping in the center of the ring and three carbon p orbitals overlapping at the periphery of the ring [10] for building up the ring bonds.

Because of the widespread use of these models and of the often debated question of which one is the better one, it is worth looking at their relations with the present results.

We shall first discuss the nature of the MO's making up the ring bonds. All these are quite well defined in cyclopropane (§ 3.1) and in cyclopropene (§ 3.2) but not in diazirine (§ 3.3) we will only consider the first two systems. Diazirine has been considered in detail above (§ 3.3). In both cyclopropane and cyclopropene the MO's describing the ring C-C σ bonds are $3a_1$, $6a_1$ and $3b_2$. $3a_1$ contains ca. 70% C(2s) AO's whereas $6a_1$ and $3b_2$ are made up almost exclusively of C(2p) AO's (ca. 90%).

This MO picture is nearer to the Walsh model than to the Coulson-Moffit one. $6a_1$ and $3b_2$ would correspond quite well to overlapping pure p orbitals, while $3a_1$ is nevertheless very far from an sp^2 state at each carbon, its composition leading to ca. C($sp^{0.2}$) for cyclopropane and to ca. C($sp^{0.4}$) for cyclopropene.

The present picture is also similar to that resulting from the other molecular orbital calculations [9; 11b; 22].

The nature of the bonding in the ring system may be very well visualized by using the electron density distribution contours. The low lying $3a_1$ MO of cyclopropane provides electron density inside the ring with a plateau of ca. 0.04 e located inside the ring triangle (fig. 2a and 2d). The two degenerate MO's $6a_1$ and $3b_2$ lead to high electron densities outside the ring triangle (0.05 e maximum on the x axis; bending angle of ca. 20°; fig. 2d) and to a zero density in the centre of the ring (fig. 2b and 2d). These two MO's are specially important; they are the highest occupied MO's and as such are the first ones to take part in chemical reactions.

The electron distribution pattern arising from the six electrons in the $3a_1 + 6a_1 + 3b_2$ MO's (fig. 2c and 2d) displays a bending angle of ca. 11° and the total electron density contours show only a slight bending of ca. 5°. These results hold also for cyclopropene which shows very similar electron density maps.

Considering the total density maps one arrives at a "bent bond" + "central hole" picture of the electron distribution in cyclopropane and in cyclopropene (fig. 1-3, 7). These special features are much more pronounced (larger bending angle; deeper central hole) when one considers only the two highest occupied MO's ($6a_1$ and $3b_2$) among those making up the ring σ bonds ($3a_1$, $6a_1$, $3b_2$).

EHT calculations on cyclopropane yield an angle of 7.5 ± 1° between the C-C axis and the point of maximum total electronic density on a line perpendicular to the C-C line [11b]. More pronounced bending has been found using FSGO calculations [20].

Equal electron density contours in the plane of the cyclopropane ring have been given for the six bonding electrons forming the ring C-C bonds in the Coulson-Moffitt model (see [2] p. 16, fig. 7). These contours are in their overall shape quite similar to those shown in figure 2c. This is especially

true for the bonding regions outside the C-C axes * . No detailed electron density contours are available for the Walsh model, but from what is given in the litterature (see [10a] p. 185, figure IV) it might seem that detailed electron distribution maps of the Walsh and Coulson-Moffitt models would probably differ less than one might expect from the differences in construction of these models.

X-Ray diffraction studies of cyclopropane derivatives [39,40], especially cis-1,2,3-tricyanocyclopropane [40], lead to difference electron density maps which present difference density maxima in the plane of the ring and outside the C-C axes by ca. 0.3 Å (bending angle of ca. 20°). Difference density maps are of course not directly comparable to total density maps, and especially, the position of the maxima is not the same in the two cases, being probably nearer to the C-C axes in the second case. This is also shown by the much larger bending angle (ca. 20°) obtained for the electron distribution in the highest occupied MO's ($6a_1 + 3b_2$) as compared to the total density distribution.

These results clearly indicate that the electron density maxima in the bonding regions in the plane of the ring lie outside the C_2-triangle and that there is comparatively a "hole" in the center of the ring. Thus theoretical and experimental data both agree and the resulting bonding picture may be described as "bent bonds" insofar as this term is employed for describing the electron density patterns and is cut from its original relation with inter-orbital angles within the hybridization scheme.

As a consequence the debate about the Coulson-Moffitt and the Walsh models looses its interest, their main difference arising from the way they have been build up (see also [9]).

---

* It should be pointed out that the orbital bending angle in the Coulson-Moffitt model (ca. 20°) is not to be compared to the electron density bending angle; both angles are related but are of different nature.

The bonding picture in aziridine [25] is similar to that obtained for cyclopropane and for cyclopropene.

However oxaziridine [25] displays marked modifications as does diazirine.

It finally seems that the bonding picture (nature of the MO's making up the ring bonds, electron density distributions) for three-membered ring systems is quite generally based on the present cyclopropane model, more or less marked perturbations of this model being however brought about by the introduction of heteroatoms (especially in diazirine or in oxariridine [25] where two such atoms are present).

Nitrogen "lone pairs". In view of the debate about the nature of nitrogen "lone pairs" [41] it is worth commenting on diazirine. The nitrogen lone pairs appear in the electron distribution map (fig. 5 and 6d) as regions with high electron density which are markedly flattened and rounded off as compared to the usual picture of localized lone pairs but are nevertheless clearly visible. When one compares diazirine and cyclopropene one notes that the shape of the contours is very different in the two cases: the "lone pair" extends from the nitrogen, only half as far into space than does the vinylic C-H bond, and is fused into the overall electron distribution, loosing much of the directivity associated with à C-H bond. This, together with the easy redistribution of the "lone pair" electron density on changing molecular structure on conformation, points to the danger involved in considering a "lone pair" as a substituent [41].

3.5. Electronic structure and properties of cyclopropane, cyclopropene and diazirine.

Ring strain. It is well known that the bonds forming strained three-membered rings are less stable and more easily broken than the corresponding bonds in unstrained molecules [16]. As bond energies are proportional to bond overlap [8], the low overlap populations found in the present study for the ring C-C, C-N and N-N bonds are in agreement with the easier cleavage of three membered

rings as compared to less strained ring systems [11, 13].

Furthermore, the σ component of the C=C double bond in cyclopropene has an appreciably lower overlap population (0.247) than a C-C σ bond in cyclopropane (0.378) (Tables III and IV). One would thus expect that double bond reactions in cyclopropenes are highly exothermic, the opening of the π bond being accompanied by an increase in the σ bond strength. This is in agreement with the high reactivity of the double bond in cyclopropenes [1].

"π" character and conjugative properties. It has been shown above that the two highest ($6a_1$ and $3b_2$) of the three MO's which give a major contribution to the ring σ-bonds in cyclopropane and in cyclopropene, contain almost exclusively C(2p) AO's lying in the plane of the ring. Such a picture is clearly reminiscent of an olefinic π-bond giving to these ring systems a pseudo-π (ψ-π) character.

Indeed, physical and chemical properties of these small rings (for instance C^{13}-H nuclear spin-spin coupling constants) place cyclopropane in between aliphatic and olefinic character and cyclopropene in between olefinic and acetylenic character. This ψ-π character also accounts for the ability of cyclopropane to interact with multiple bonds, empty orbitals (in cations)... [9, 11b, 42]. The resulting π,ψ-π"conjugation" leads to characteristic spectral (e.g. in the U.V. range [43, 44]) and chemical (opening reactions, valence tautomerism ... [45, 46]) properties which have in the recent years, given rise to a manifold of very interesting new chemistry. On the basis of the present analysis the optimum geometry for interaction of the upper, almost pure p, ring MO's with the neighbouring p AO of the π bond, is predicted to have the ring plane parallel to the plane of the π-bond. This conclusion is in agreement with the experimental studies (see for instance [43, 44]) and with EHT calculations [42].

Acknowledgments. We wish to thank Dr. M.-C. MOIREAU for informations about the electron density computation program, B. MUNSCH for his help in some of the computations and Dr. A. VEILLARD for several discussions. We are very much indebted to the Centre National de la Recherche Scientifique for giving us time on the CDC 3600 computer of the Institut Blaise Pascal.

After this manuscript had been completed we received from Dr. M.B. ROBIN a preprint of his, Dr. D.W. TURNERs' and their collaborators' work on the optical spectra of three membered ring systems. In this work more accurate experimental results and a detailed discussion of the ionization potentials of cyclopropane may be found. We thank Dr. ROBIN for sending us the manuscript before publication.

REFERENCES

1. VOGEL, E.: Angew. Chem. 72, 4 (1960); Fortschr. chem. Forsch. 3, 130 (1955). Advances in Alicyclic Chemistry: edited by H. HART and G.J. KARABATSOS, Academic Press, New York, vol. 1 (1966). SEEBACH, D.: Angew. Chem. 77, 119 (1965).
2. COULSON, C.A., and W.E. MOFFITT: Philos. Mag. 40, 1 (1949).
3. COULSON, C.A., and T.H. GOODWIN: J. chem. Soc. 1285 (1962); ibid. 3161 (1963).
4. VEILLARD, A., and G. DEL RE: Theoret. chim. Acta 2, 55 (1964).
5. CERTAIN, P.R., V.S. WATTS, and J.H. GOLDSTEIN: ibid. 2, 324 (1964).
6. RANDIĆ, M., and Z. MANSIĆ: ibid. 3, 59 (1965).
7. TRINAJSTIĆ, N., and M. RANDIĆ: J. chem. Soc. 5621 (1965).
8. RANDIĆ, M., and S. BORČIĆ: ibid., A, 586 (1967).
9. BERNETT, W.A.: J. chem. Ed. 44, 17 (1967).
10. WALSH, A.D.: a) Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949): b) Nature 159, 165, 172 (1947).
11. HOFFMANN, R.: a) J. chem. Physics 39, 1397 (1963): b) ibid. 40, 2480 (1964).
12. YONEZAWA, T., I. MORISHIMA, M. FUZU, and K. FUKUI: Bull. chem. Soc. Japan 38, 1224 (1965).
13. YONEZAWA, T., K. SHIMIZU, and H. KATO: ibid. 40, 456 (1967).
14. BROWN, R.D., and V.G. KHRISNA: J. chem. Physics 45, 1482 (1966).
15. DEWAR, M.J.S., and G. KLOPMAN: J. Amer. chem. Soc. 89, 3089 (1967).
16. BAIRD, N.C., and M.J.S. DEWAR: ibid. 89, 3966 (1967).
17. CLARK, O.T.: Theoret. chim. Acta 10, 11 (1968).
18. ROBERTS, J.D., A. STREITWIESER Jr., and C. REGAN: J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952).
19. HOFFMANN, R.: Tetrahedron 22, 539 (1966).
20. FROST, A.A., and R.A. ROUSE: J. Amer. chem. Soc. 90, 1965 (1968).
21. PREUSS, H., and G. DIERCKSEN: Intern. J. Quantum Chem. 1, 361 (1967).
22. BUENKER, R.J., S.D. PEYERIMHOFF, and J.L. WHITTEN: unpublished results (1967). cited in KRAUSS, M.: National Bureau of Standards, Washington, D.C., Technical

Note 438, 130 (1967). See also: PETKE, J.D., and J.L. WHITTEN: J. Amer. chem. Soc. 90, 3338 (1968).

23. HUZINAGA, S.: J. chem. Physics 42, 1293 (1965).

24. CLEMENTI, E.: Chem. Reviews 68, 341 (1968) and references therein.

25. LEHN, J.M., B. MUNSCH, Ph. MILLIE, and A. VEILLARD: submitted for publication.

26. Interatomic Distances, The Chemical Society, Special publication N° 11, London (1958).

27. KASAI, P.H., R.J. MYERS, J.R. EGGERS and K.B. WIBERG: J. chem. Physics 30, 512 (1959).

28. PIERCE, L., and Sr. V. DOBYNS: J. Amer. chem. Soc. 84, 2651 (1962).

29. SALEZ, C., and A. VEILLARD: Theoretic. chim. Acta 11, 441 (1968).

30. LANDOLT-BÖRNSTEIN "Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-Geophysik-Technik", I. Band: "Atom- und Molekularphysik" 1 Teil: "Atome-Ionen", 6th edition, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, p. 211 (1950).

31. LEWIS, G.N., and M. RANDALL: Thermodynamics, revised by K.S. PITZER and L. BREWER, Mc.Graw. Hill Book Co., Inc., New- York, p. 672 (1961).

32. SKINNER, H.A., and G. PILCHER: Quaterly Rev. 17, 264 (1963).

33. TURNER, D.W. in: Advances in Physical Organic Chemistry, Academic Press, London-New-York, 4, 31 (1966).

34. WIBERG, K.B., W.J. BARTLEY and F.P. LOSSING: J. Amer. chem. Soc. 84, 3980 (1962).

35. COLLIN,J., and F.P.LOSSING: J. Amer. chem. Soc. 81, 2064 (1959).

36. PAULETT, G.S., and R. ETTINGER: J. chem. Physics 39, 825 and 3534 (1963).

37. CLEMENTI, E.: J. chem. Physics 46, 4737 (1967).

38. MASON, R., and G.B. ROBERTSON: in Advances in Structure Research by Diffraction Methods, edited by R. BRILL and R. MASON, 2, 35 (1966), Vieweg und Sohn GmbH, Braunschweig and Interscience Publishers, New-York.

39. FRITCHIE, Jr., C.J.: Acta Cryst. 20, 27 (1966).

40. HARTMAN, A., and F.L. HIRSHFELD: Acta Cryst. 20, 80 (1966).

41. RIDDELL, F.G.: Quaterly Rev. 21, 364 (1967).

42. HOFFMANN, R.: Tetrahedron Letters 3819 (1965).

43. PETE, J.P.: Bull. Soc. chim. France 357 (1967).

44. DAUBEN, W.G., and G.H. BEREZIN: J. Amer. chem. Soc. 3449, 89 (1967).

45. VOGEL, E.: Angew. Chem. 74, 829 (1962).

46. SCHRÖDER, G., J.F.M. OTH, and R. MERENYL: ibid., 77, 774 (1965).

Geometry	Atom	Coordinates (a.u.)		
		x	y	z
CYCLOPROPANE I C-C = 1,534 Å C_1-H_1 = 1,085 Å $H_1C_1C_2$ = 150° $C_1C_2C_3$ = 60° $H_1C_1H_4$ = 118° 12'	C_1	2,51051747	0	0
	C_2	0	0	-1,44944790
	C_3	0	0	+1,44944790
	H_1	3,56347429	1,75935971	0
	H_2	-0,52647926	1,75935971	-2,36133394
	H_3	-0,52647926	1,75935971	+2,36133394
	H_4	3,56347429	-1,75935971	0
	H_5	-0,52647926	-1,75935971	-2,36133394
	H_6	-0,52647926	-1,75935971	+2,36133394
CYCLOPROPENE II C_1-C_2=1,300 Å C_1-C_3=1,515 Å C_1-H_1=1,070 Å C_3-H_3=1,087 Å $H_3C_3H_4$=114°42'±10' $H_1C_1C_2$=149°55' $C_2C_1C_3$=64°36' $C_1C_3C_2$=58°48'	C_1	0	0	-1,22834568
	C_2	0	0	+1,22834568
	C_3	2,58625368	0	0
	H_1	-1,01357076	0	-2,97809806
	H_2	-1,01357076	0	+2,97809806
	H_3	+3,69449909	+1,72957168	0
	H_4	+3,69449909	-1,72957168	0
DIAZIRINE III N_1-N_2=1,228 Å N_1-C_3=1,482 Å C_3-H_2=1,09 Å $N_1C_3H_2$ =118°24' $H_2C_3H_1$ =117° $N_1C_3N_2$ = 48°57'	N_1	-2,54896371	0	-1,16028642
	N_2	-2,54896371	0	+1,16028642
	C_3	0	0	0
	H_1	+1,07626704	+1,75630302	0
	H_2	+1,07626704	-1,75630302	0

a) The geometries are taken from references [26], [27] and [28] for cyclopropane, cyclopropene and diazirine respectively.

Table II. Total energy components and orbital energies calculated for cyclopropane, cyclopropene and diazirine (in a.u.)*

	CYCLOPROPANE	CYCLOPROPENE	DIAZIRINE
T	116,7766	115,6651	147,6529
V_{nn}	74,9756	63,6956	63,8985
V_{ne}	-421,2331	-396,0908	-472,6353
V_{ee}	112,4892	100,9729	113,3859
E_{tot}	-116,9918	-115,7572	-147,6980
ε	$1a_1$ ($1a'_1$) -11,2515	$1a_1$ -11,2792	$1a_1$ -15,7282
	$2a_1$ ($1e'$) -11,2507	$1b_2$ -11,2771	$1b_2$ -15,7266
	$1b_2$ ($1e'$) -11,2507	$2a_1$ -11,2669	$2a_1$ -11,3530
	$3a_1$ ($2a'_1$) -1,1412	$3a_1$ -1,1906	$3a_1$ -1,5467
	$4a_1$ ($2e'$) -0,8233	$4a_1$ -0,8379	$4a_1$ -0,9521
	$2b_2$ ($2e'$) -0,8233	$2b_2$ -0,7750	$2b_2$ -0,8744
	$1b_1$ ($1a''_2$) -0,6838	$5a_1$ -0,6936	$1b_1$ -0,7112
	$5a_1$ ($3a'_1$) -0,6139	$1b_1$ -0,6111	$5a_1$ -0,6776
	$1a_2$ ($1e''$) -0,5274	$6a_1$ -0,5029	$6a_1$ -0,5897
	$2b_1$ ($1e''$) -0,5274	$3b_2$ -0,4354	$2b_1$ -0,5111
	$3b_2$ ($3e'$) -0,4229	$2b_1$ -0,3701	$3b_2$ -0,4347
	$6a_1$ ($3e'$) -0,4229		

* In the case of cyclopropane, the D_{3h} notation of the MO's is given in parentheses.

a) Atomic populations analysis.
b) Overlap populations.

Atomic Orbitals	Molecular Orbitals												Total	Total atomic populations (net charge)
	$1a_1$ ($1a'_1$)	$2a_1$ ($1e'$)	$1b_2$ ($1e'$)	$3a_1$ ($2a'_1$)	$4a_1$ ($2e'$)	$2b_2$ ($2e'$)	$1b_1$ ($1a''_2$)	$5a_1$ ($3a'_1$)	$1a_2$ ($1e''$)	$2b_1$ ($1e''$)	$3b_2$ ($3e'$)	$6a_1$ ($3e'$)		
C_1 1s+2s	0,667	1,333	0,000	0,486	0,723	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,000	0,003	1,981 (1s) 1,272 (2s)	
C_2, C_3 1s+2s	0,667	0,333	1,000	0,486	0,181	0,543	0,000	0,041	0,000	0,000	0,002	0,001	1,981 (1s) 1,272 (2s)	C_1, C_2, C_3: 6,435 (-0,435)
H_1, H_4	0,000	0,000	0,000	0,035	0,101	0,000	0,088	0,092	0,000	0,318	0,000	0,057	0,781	
H_2, H_3, H_5, H_6	0,000	0,000	0,000	0,035	0,048	0,143	0,088	0,092	0,239	0,079	0,042	0,014	0,781	
C_1 $2p_x$	0,000	0,000	0,000	0,109	0,106	0,000	0,000	0,442	0,000	0,000	0,000	0,295	0,953	H_1-H_6: 0,781 (+0,219)
$2p_y$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,490	0,000	0,000	0,697	0,000	0,000	1,187	
$2p_z$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,122	0,000	0,000	0,000	0,000	0,923	0,000	1,045	
C_2, C_3 $2p_x$	0,000	0,000	0,000	0,027	0,118	0,000	0,000	0,110	0,000	0,000	0,428	0,337	1,022	
$2p_y$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,490	0,000	0,523	0,174	0,000	0,000	1,187	
$2p_z$	0,000	0,000	0,000	0,082	0,000	0,110	0,000	0,332	0,000	0,000	0,024	0,428	0,976	

b)

Bonds	Total Overlap Populations
C_1-C_2	0,378
C_2-C_3	0,378
C_1-H_1	0,758
C_2-H_2	0,758

Total (a)													
	0,000	0,001	0,001	1,087	0,620	0,620	0,997	0,642	0,489	0,4866	0,124	0,184	

(a) Including overlap populations between non-bonded atoms.

b) Overlap populations.

a)

Atomic Orbitals		Molecular Orbitals											Total	Total atomic populations (net charge)
		$1a_1$	$1b_2$	$2a_1$	$3a_1$	$4a_1$	$2b_2$	$5a_1$	$1b_1$	$6a_1$	$3b_2$	$2b_1$		
C_1, C_2	1s+2s	0,999	1,000	0,001	0,479	0,161	0,405	0,100	0,000	-0,001	0,031	0,000	1s 1,981 2s 1,194	C_1, C_2 :6,274 (-0,274)
C_3	1s+2s	0,003	0,000	1,997	0,368	0,764	0,000	0,094	0,000	-0,003	0,000	0,000	1s 1,981 2s 1,242	C_3 :6,389 (-0,389)
H_1, H_2		0,000	0,000	0,000	0,051	0,057	0,283	0,224	0,000	0,029	0,095	0,000	0,739	
H_3, H_4		0,000	0,000	0,000	0,026	0,193	0,000	0,058	0,273	0,069	0,000	0,153	0,793	
C_1, C_2	$2p_x$	0,000	0,000	0,000	0,042	0,151	0,003	0,110	0,000	0,327	0,397	0,000	1,030	H_1, H_2 :0,739 (+0,261)
	$2p_y$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,171	0,000	0,000	0,803	0,974	
	$2p_z$	0,000	0,000	0,000	0,162	0,009	0,253	0,374	0,000	0,296	0,002	0,000	1,096	
C_3	$2p_x$	0,000	0,000	0,000	0,112	0,094	0,000	0,174	0,000	0,523	0,000	0,000	0,904	H_3, H_4 :0,793 (+0,207)
	$2p_y$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,110	0,000	0,000	0,089	1,199	
	$2p_z$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,113	0,000	0,000	0,000	0,949	0,000	1,062	

b)

Bonds											Total Overlap populations
C_1-C_2	0,001	0,001	0,000	0,410	0,211	0,013	0,010	0,050	0,343	-0,742	0,511	0,807 { σ 0,247 / π 0,560
C_1-C_3	0,000	0,000	0,000	0,238	-0,061	0,061	-0,012	0,120	-0,068	0,266	-0,150	0,393
C_1-H_1	0,000	0,000	0,000	0,025	0,060	0,294	0,272	0,000	0,020	0,034	0,000	0,705
C_3-H_3	0,000	0,000	0,000	0,020	0,218	0,000	0,077	0,271	0,069	0,000	0,125	0,781
Total (a)	0,001	0,001	0,001	1,087	0,661	0,750	0,605	0,858	0,321	-0,139	0,127	

(a) Including overlap popu ations between non-bonded atoms.

b) Overlap populations.

a)

Atomic Orbitals		Molecular Orbitals											Total	Total atomic populations (net charge)
		$1a_1$	$1b_2$	$2a_1$	$3a_1$	$4a_1$	$2b_2$	$1b_1$	$5a_1$	$6a_1$	$2b_1$	$3b_2$		
N_1,N_2	1s+2s	1,000	1,000	0,000	0,687	0,053	0,788	0,000	0,065	0,207	0,000	0,068	1,977 (1s) 1,891 (2s)	N_1,N_2:7,163 (-0,163)
C_3	1s+2s	0,000	0,000	2,000	0,051	1,019	0,000	0,000	0,116	0,017	0,000	0,000	1,981 (1s) 1,223 (2s)	
H_1,H_2		0,000	0,000	0,000	0,015	0,186	0,000	0,171	0,124	0,019	0,227	0,000	0,742	C_3 :6,188 (-0,188)
N_1,N_2	$2p_x$	0,000	0,000	0,000	0,033	0,209	0,028	0,000	0,458	0,002	0,000	0,471	1,201	
	$2p_y$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,343	0,000	0,000	0,633	0,000	0,975	
	$2p_z$	0,000	0,000	0,000	0,209	0,039	0,079	0,000	0,006	0,717	0,000	0,069	1,119	H_1,H_2:0,743 (+0,257)
C_3	$2p_x$	0,000	0,000	0,000	0,062	0,006	0,000	0,000	0,578	0,092	0,000	0,000	0,738	
	$2p_y$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,973	0,000	0,000	0,281	0,000	1,254	
	$2p_z$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,210	0,000	0,000	0,000	0,000	0,782	0,992	

b)

Bonds											Total Overlap populations
N-N	0,000	0,000	0,000	0,659	0,204	-0,800	0,110	0,227	-0,110	0,345	-0,261	0,376	σ -0,079 π 0,455
C-N	0,000	0,000	0,000	0,068	-0,026	0,124	0,160	-0,032	0,038	-0,178	0,045	0,200	
C-H	0,000	0,000	0,000	0,000	0,209	0,000	0,184	0,158	0,011	0,195	0,000	0,758	
Total (a)	0,000	0,002	0,001	0,841	0,594	-0,553	0,822	0,417	-0,020	0,184	-0,171		

(a) Including overlap populations between non-bonded atoms.

Table VI. MOLECULAR PROPERTIES of Cyclopropane, Cyclopropene and Diazirine. Calculated and experimental (in brackets [ ]) values.

Properties	CYCLOPROPANE	CYCLOPROPENE	DIAZIRINE
Total molecular energy	-116.9918 a.u. [-117.5760 a.u.](a)	-115.7572 a.u. [-116.3252 a.u.](a)	-147.6980 a.u. [-148.3469 a.u.](a)
Binding energy	0.9403 a.u. [1.2945 a.u.](a)	0.7043 a.u. [1.0426 a.u.](a)	0.223 a.u. [0.6719 a.u.](a)
Dipole moment	0.0 D	0.47 D [0.45 D](b)	2.47 D [1.59 D](c)
Ionization potentiels	11.51(2)eV [9.96eV](d) 11.35(2)eV [11.05eV] 16.70 eV [12.27eV] 18.60 eV [15.17eV] 22.40(2)eV [16.52eV] 31.05 eV [18.8 eV]	10.07 eV [9.95 eV](e)	11.83 eV [10.18 eV](f)

(a) See text.
(b) Ref. [27]
(c) Ref. [28]
(d) Ref. [33]
(e) Ref. [35]
(f) Ref. [36]

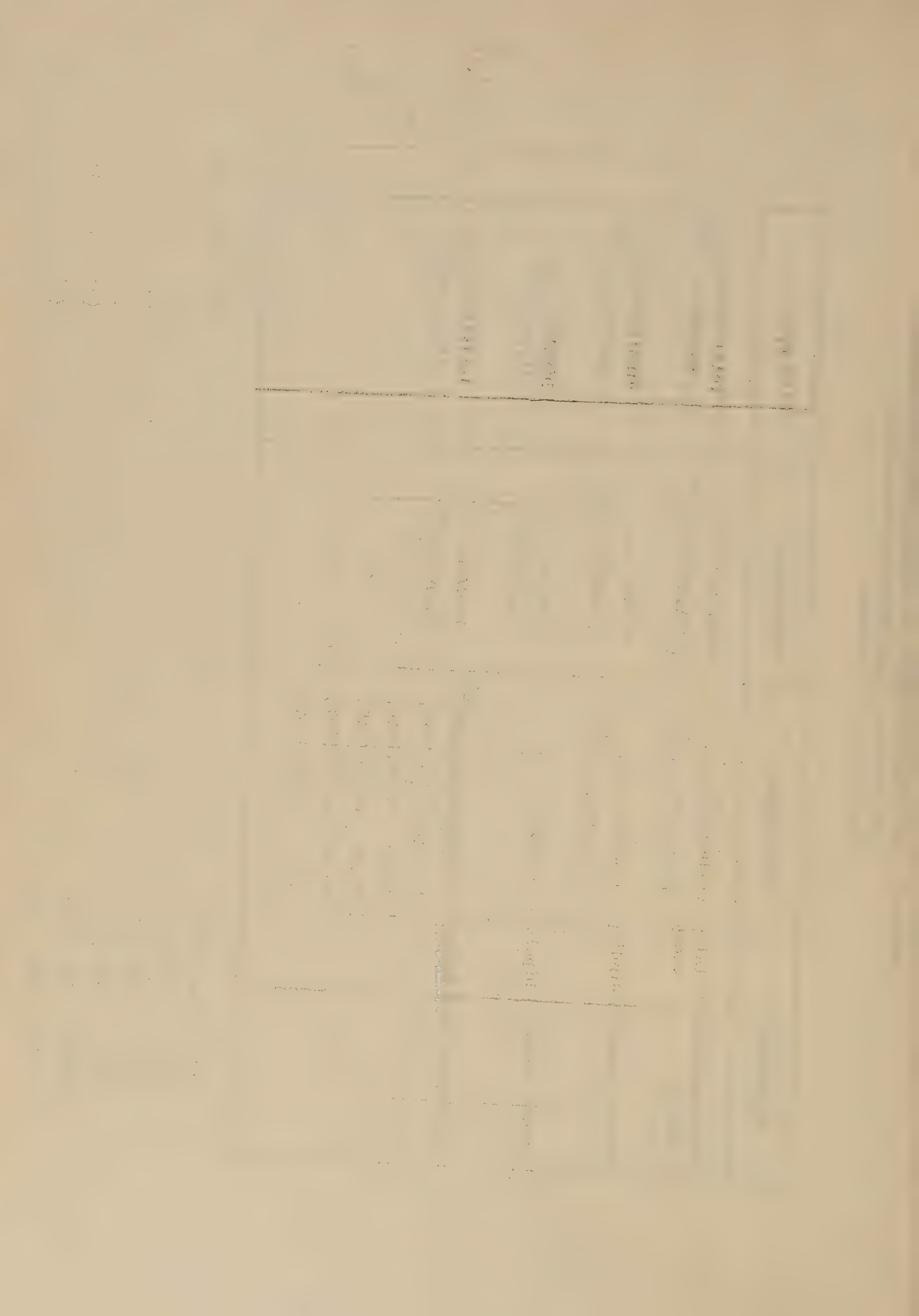


Figure Captions.

Figure 1: Total electronic density distributions in cyclopropane I: a) in the plane of the ring (xz); b) in the xy plane perpendicular to the ring. The densities from the $1a_1$, $2a_1$ and $1b_2$ MO's have been subtracted.

Figure 2: Electronic density distribution in the ring bond MO's of cyclopropane: a) "internal" MO $3a_1$ ($2a'_1$); b) "external" MO's $6a_1 + 3b_2$ ($3e'$); c) $3a_1 + 6a_1 + 3b_2$; d) electron density distribution along the x axis for the MO's $3a_1$ (....), $6a_1 + 3b_2$ (-----) and $3a_1 + 6a_1 + 3b_2$ (———).

Figure 3: Total electronic density distribution in the plane (xz) of the ring in cyclopropene II ($1a_1$, $1b_2$ and $2a_1$ MO's subtracted).

Figure 4: Electronic density distributions in the xy plane perpendicular to the ring in cyclopropene II: a) total electronic density ($1a_1$, $1b_2$ and $2a_1$ MO's subtracted); b) electronic density in the π type MO's, $1b_1 + 2b_1$.

Figure 5: Total electronic density distribution in the plane (xz) of the ring in diazirine III ($1a_1$, $1b_2$ and $2a_1$ MO's subtracted).

Figure 6: Electronic density distribution in the MO's contributing to the nitrogen lone-pairs of diazirine: a) $2b_2$; b) $6a_1$; c) $3b_2$; d) $2b_2 + 6a_1 + 3b_2$.

Figure 7: Total electronic density distribution along the x axis in cyclopropane (.....), cyclopropene (------) and in diazirine (———) ($1a_1$, $1b_2$ and $2a_1$ MO's subtracted). C_I, C_{II} and C_{III} are respectively C_1, C and C_3 in cyclopropane, diazirine and cyclopropene.

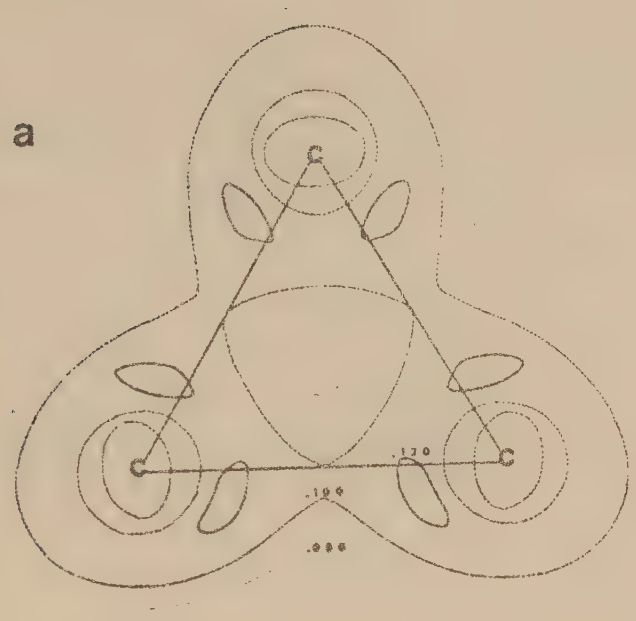


Fig. 1a)

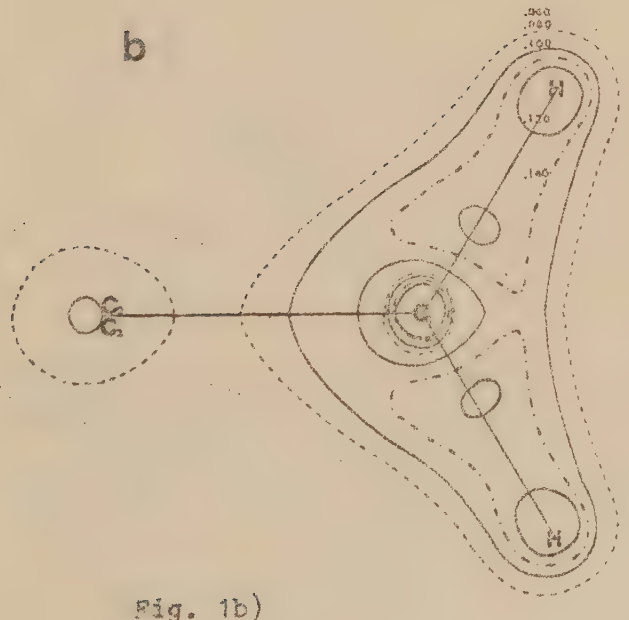


Fig. 1b)

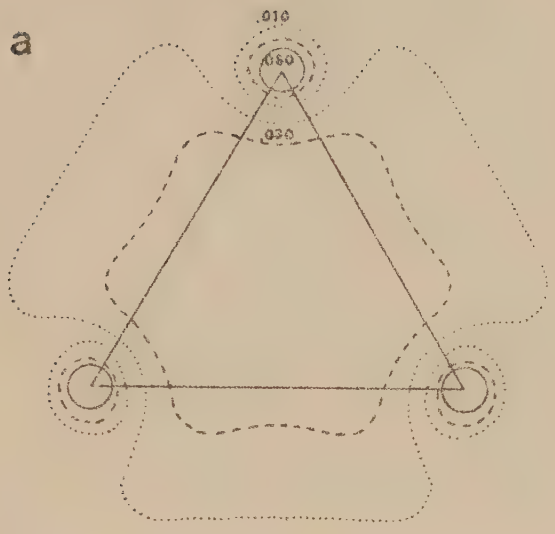


Fig. 2a)

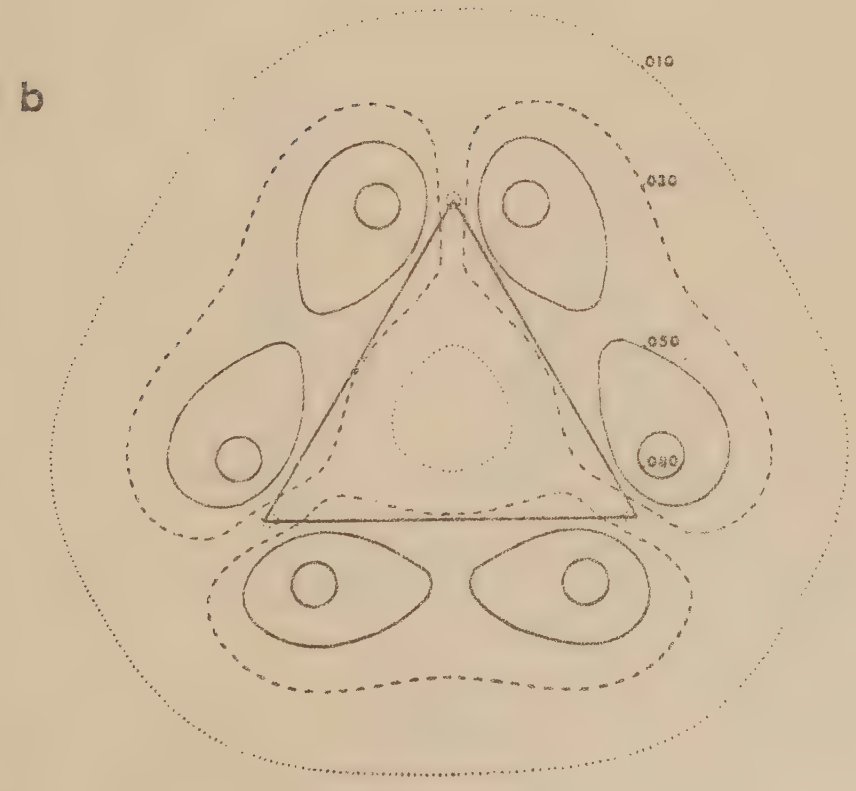


Fig. 2b)

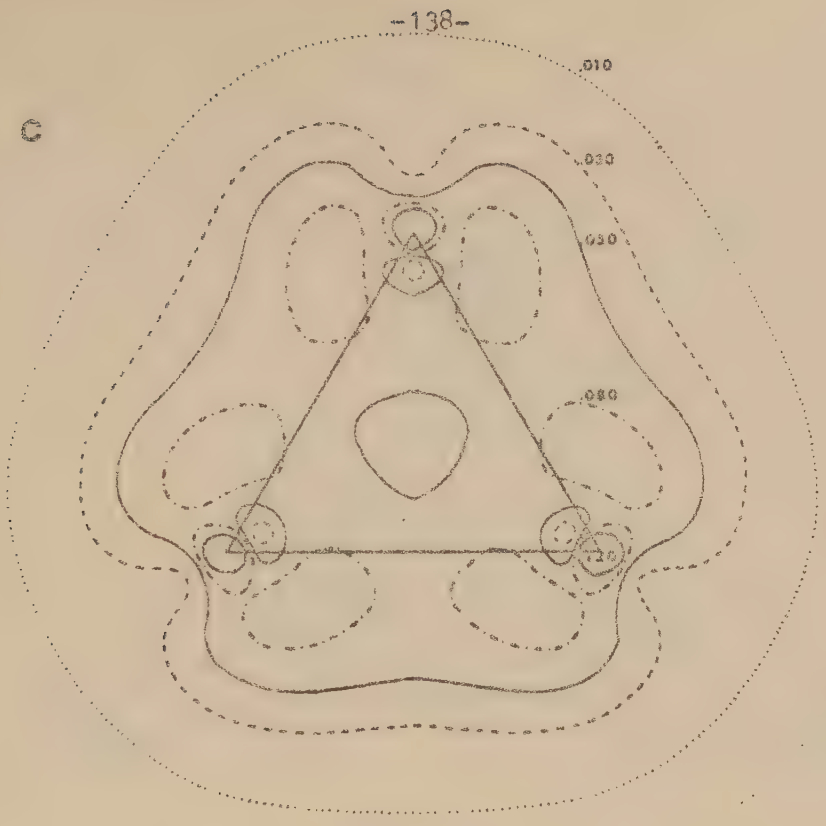


Fig. 2c)

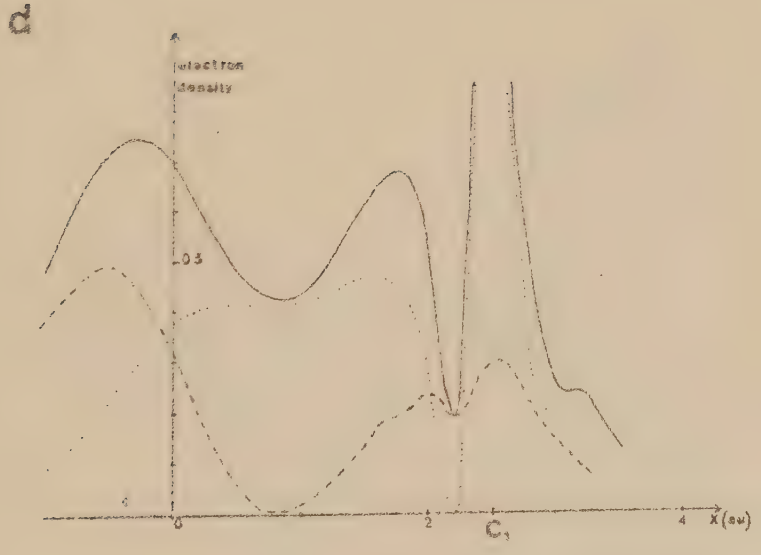


Fig. 2d)

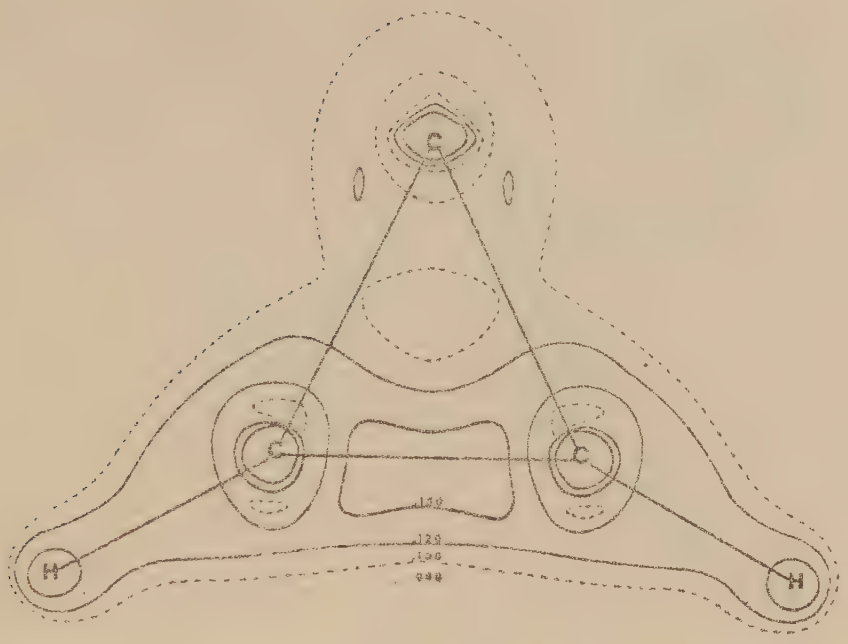


Fig. 3

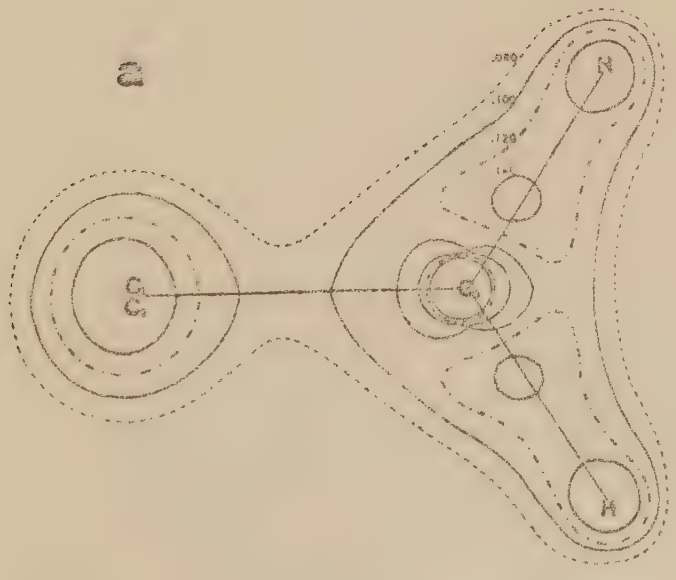


Fig. 4a)

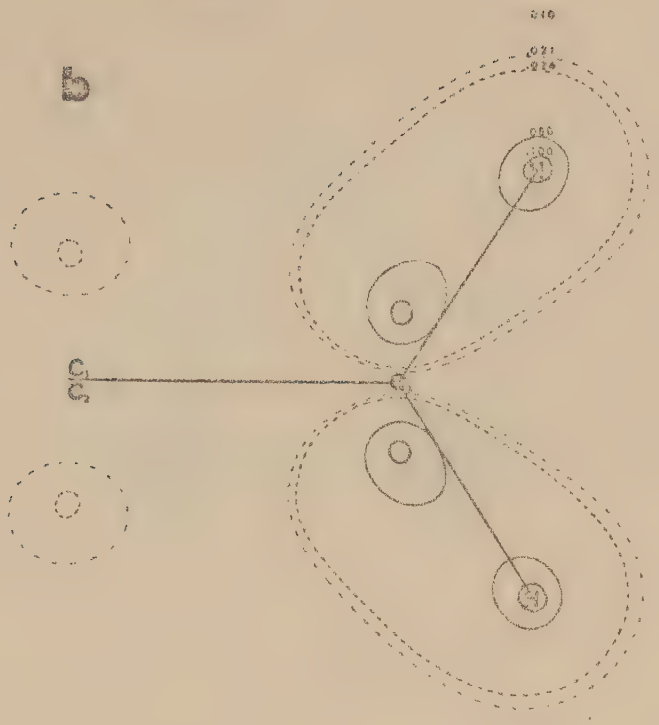


Fig. 4b)

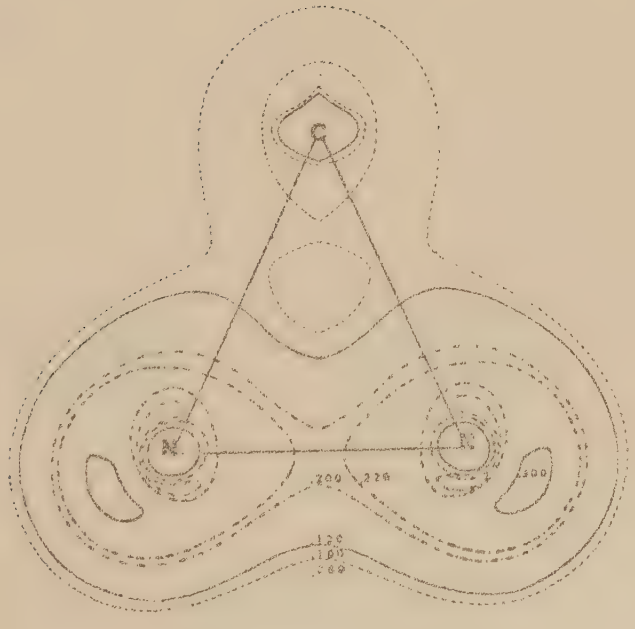


Fig. 5

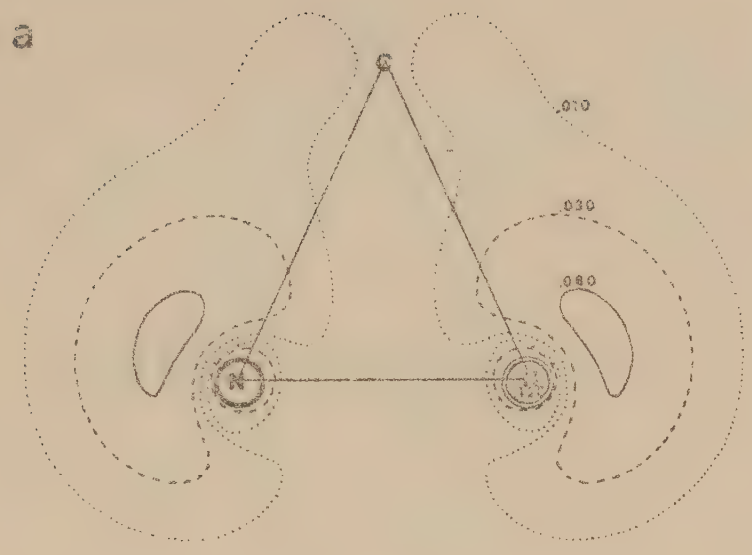


Fig. 6a)

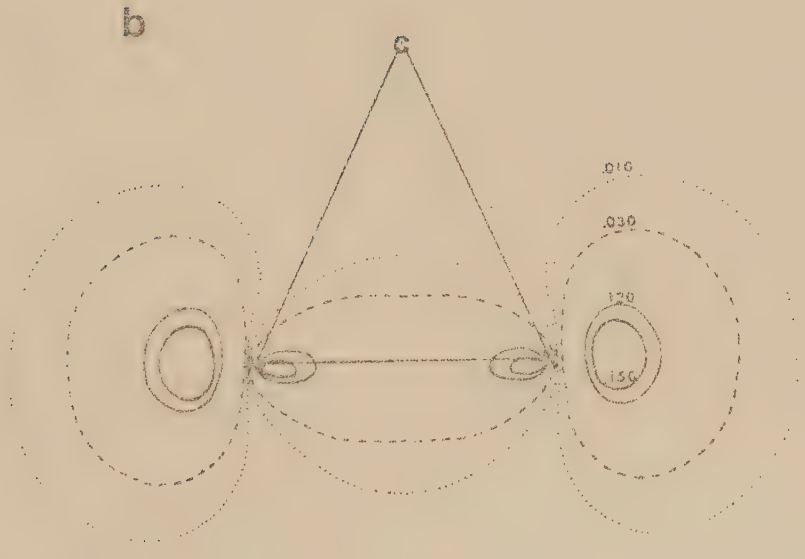


Fig. 6b)

c

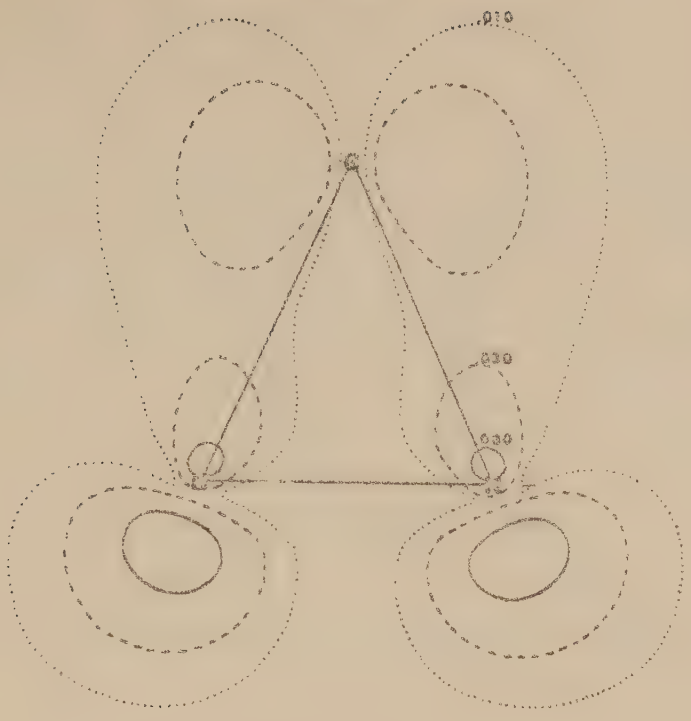


Fig. 6c)

d

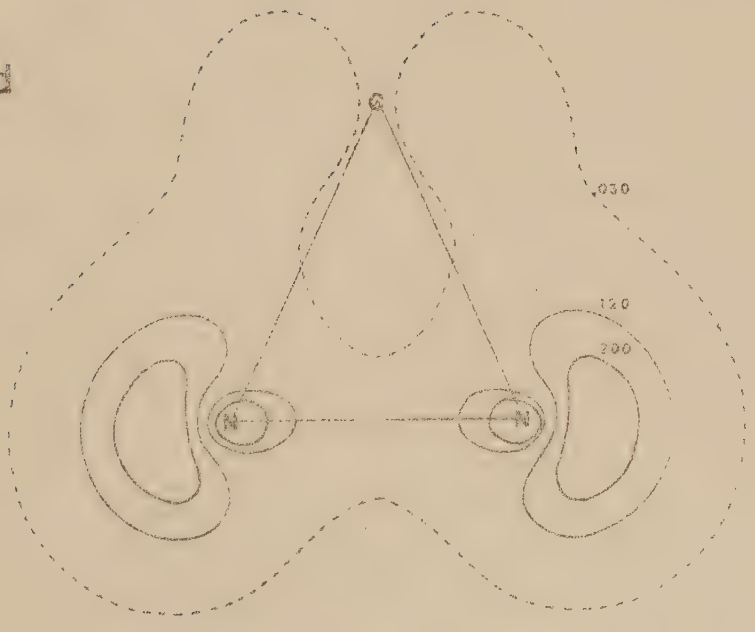


Fig. 6d)

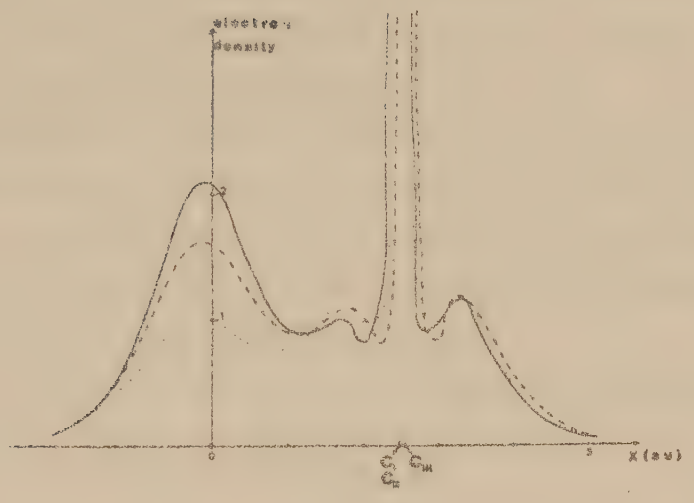


Fig. 7

B) CONSTANTES DE COUPLAGE QUADRIPOLAIRE

La partie concernant les développements des intégrales atomiques a été faite en collaboration avec B. LEVY (Ecole Normale Supérieure - Paris)

I) Le phénomène physique et le formalisme :

Un noyau de spin $I \geqslant 1/2$ peut avoir en plus du moment dipolaire magnétique, un moment quadripolaire électrique Q qui mesure la déviation de la charge nucléaire par rapport à la symétrie sphérique. Placé dans un champ électrique non homogène ce noyau possède une énergie potentielle qui dépend de l'orientation du moment quadripolaire par rapport à ce champ.

L'énergie E d'interaction d'une distribution de charge de densité ρ et d'un potentiel du à des sources externes peut s'écrire (1) $E = \int \rho(r)\, V(r)\, d\tau$

En développant V(r) en série de Taylor au voisinage de l'origine :

$$V(r) = V(o) + \sum_{\alpha} x_\alpha \frac{\partial V}{\partial x_\alpha}\Big)_{r=o} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} x_\alpha x_\beta \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\Big)_{r=o} + \ldots\ldots$$

où x_α ($\alpha = 1,2,3$) désigne respectivement les coordonnées x, y et z, et en définissant

$$V_\alpha = \frac{\partial V}{\partial x_\alpha}\Big)_{r=o} \qquad \text{et} \qquad V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\Big)_{r=o}$$

On obtient finalement :

$$E = V(o) \int \rho\, d\tau + \sum_{\alpha} V_\alpha \int x_\alpha \rho\, d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \int x_\alpha x_\beta \rho\, d\tau + \ldots\ldots$$

Si l'on choisit pour origine le centre de masse du noyau, le premier terme correspond à l'énergie électrostatique du noyau pris comme charge ponctuelle. Dans le second terme intervient le moment dipolaire électrique du noyau qui s'annulle puisque le centre de masse et le centre de charge coïncide. De plus le champ électrique moyen V_α devient nulle pour un noyau en équilibre (1).

Le troisième terme est appelé terme quadripolaire électrique. On peut toujours trouver des axes principaux tels que $V_{\alpha\beta} = 0$ si $\alpha \neq \beta$ et V satisfait à l'équation de Laplace $\nabla^2 V = 0$ soit

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$$ sauf s'il y a une charge électronique sur le noyau; dans ce cas on doit utiliser l'équation de Poisson

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = -4\pi e \left|\Psi(o)\right|^2$$

Si on pose $Q_{\alpha\beta} = \int \left[3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2\right] \rho \, d\tau$, l'énergie quadripolaire $E^{(2)}$ peut alors s'écrire :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \int x_\alpha x_\beta \rho \, d\tau = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} \left[V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int r^2 \rho \, d\tau\right]$$

dans le cas où $\nabla^2 V = 0$

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}$$

L'expression du couplage quadripolaire en mécanique quantique s'obtient en remplaçant ρ par l'opérateur quantique $\rho^{(op)}(r) = \sum_k q_k \delta(r-r_k) = e \sum_{\text{protons}} \delta(r-r_k)$

On définit de même l'opérateur quadripolaire :

$$Q^{(op)}_{\alpha\beta} = \int (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) \rho^{(op)}(r) d\tau = e \sum_{\text{protons}} \int (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) \delta(r_k - r) d\tau$$

$$Q^{op}_{\alpha\beta} = e \sum_{\text{protons}} (3x_{\alpha k} x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2)$$

L'Hamiltonien d'interaction quadripolaire s'écrit :

$$\boxed{\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q^{op}_{\alpha\beta}}$$

En utilisant les coefficients de Clebsch-Gordon et le théorème de Wigner Eckart (2) cet hamiltonien peut finalement se mettre sous la forme (1)

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2\right]$$

où $eQ = (I\ I \mid e \sum_k^{\text{protons}} (3z_k^2 - r_k^2) \mid I\ I)$

Q est appelé moment quadripolaire du noyau. C'est une constante nucléaire, elle intervient dans les 9 composantes de $Q^{(op)}_{\alpha\beta}$.

En choisissant des axes x, y et z tels que $V_{\alpha\beta} = 0$ pour $\alpha \neq \beta$, l'hamiltonien peut se mettre sous la forme

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[V_{xx}(3Ix^2 - I^2) + V_{yy}(3Iy^2 - I^2) + V_{zz}(3Iz^2 - I^2)\right]$$

soit quand on peut utiliser l'équation de Laplace :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz}(3Iz^2-I^2) + (V_{xx} - V_{yy})\,(Ix^2-Iy^2) \right]$$

On pose généralement

$$\begin{cases} eq = V_{zz} \\ \eta = \dfrac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}} \end{cases}$$

où q est le gradient de champ et η le paramètre d'asymétrie.

En présence d'un champ magnétique externe, l'Hamiltonien total s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar \, Ho \, I_{z'} + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[(3Iz^2-I^2) + \eta\,(Ix^2-Iy^2) \right]$$

le champ magnétique Ho étant appliqué le long de l'axe z'. Le premier terme représente l'interaction Zeeman nucléaire. Si nous nous plaçons dans le cas d'un champ V de symétrie axiale ($V_{xx} = V_{yy}$) dont l'axe z fait un angle Θ avec la direction z'

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar \, Ho \, Iz' + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[3I_{z'}^2 \cos^2\Theta + 3I_{x'}^2 \sin^2\Theta \right.$$
$$\left. + 3(I_{z'}I_{x'} + I_{x'}I_{z'}) \sin\Theta \cos\Theta - I^2 \right]$$

avec $I_z = I_{z'} \cos\Theta + I_{x'} \sin\Theta$ et $\eta = 0$

dont la solution est (1) : $E_m = -\gamma_n \hbar \, Ho \, m + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left(\frac{3\cos^2\Theta-1}{2}\right) \left[3m^2 - I(I+1) \right]$

A champ nul (2) il y a dégénérescence d'ordre 2, les niveaux $I_{z'} = \pm m$ ayant la même énergie. La règle de sélection pour les transitions est $|\Delta m| = 1$.
Pour $\eta \neq 0$ il n'y a plus de dégénérescence (2). Les solutions sont plus compliquées (4); elles ont été calculées pour plusieurs valeurs de spin nucléaire (4).

II) Calcul théorique de q, η et e^2qQ :

La détermination de q et η nécessite la connaissance des axes principaux du tenseur de gradient de champ. Expérimentalement ces axes sont souvent mal connus. De plus les axes utilisés dans le calcul des fonctions d'onde moléculaire n'ont généralement pas de raison d'être ceux du gradient de champ. C'est pourquoi nous avons calculé, avec des axes quelconques, les 9 termes du tenseur du gradient de champ. La diagonalisation de ce tenseur nous fournit V_{XX}, V_{YY} et V_{ZZ} et la direction des axes principaux du gradient de champ X, Y et Z par rapport aux axes arbitraires de départ x, y et z. Il y a deux contributions au champ : la contribution nucléaire

et la contribution électronique dues respectivement aux noyaux et aux électrons qui entourent le noyau quadripolaire.

Si nous considérons un noyau α de charge Z_α situé à la distance r_α de l'atome quadripolaire A, il produit un potentiel $V(r_\alpha) = \frac{Z_\alpha e}{r_\alpha}$ en A.

Les termes diagonaux dus à la contribution nucléaire au gradient de champ seront donc de la forme :

$$\frac{\partial^2 V_{nucl.}}{\partial x_{i\alpha}^2} \sum_{\alpha \neq A} \frac{\partial^2 V(r_\alpha)}{\partial x_{i\alpha}^2} = \sum_{\alpha} Z_\alpha e \quad \frac{3x_{i\alpha}^2 - r_\alpha^2}{r_\alpha^5}$$

et les termes non diagonaux :

$$\frac{\partial^2 V_{nucl.}}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\alpha}} = \sum_{\alpha \neq A} Z_\alpha e \quad \frac{3x_{i\alpha} x_{j\alpha}}{r_\alpha^5} \quad \text{avec } x_{i\alpha},\ x_{j\alpha} = x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha \text{ pour } i,j = 1,2,3.$$

La contribution électronique est obtenue à partir de la fonction d'onde Ψ représentant l'état fondamental de la molécule. En appelant r_e la distance du noyau A à l'électron e

$$\frac{\partial^2 V_{élect.}}{\partial x_{ie}^2} = \int \Psi \frac{3x_{ie}^2 - r_e^2}{r_e^5} \Psi \, d\tau$$

Ψ est représenté par un déterminant de Slater : $\Psi = \det \left| \varphi_1(1) \overline{\varphi_1}(2) \ldots \varphi_n(2n-1) \overline{\varphi_n}(2n) \right|$.

Les fonctions Ψ_i étant orthonormées et comme de plus nous avons attribué deux électrons de spin différent à une même orbitale d'espace, les seuls termes non nuls sont

$$\frac{\partial^2 V_{élect.}}{\partial x_{ie}^2} = \sum_{k=1}^{n} 2 \int \varphi_k \quad \frac{3x_{ie}^2 - r_e^2}{r_e^5} \varphi_k \, d\tau$$

Dans l'approximation L.C.A.O. où les orbitales moléculaires φ_k sont exprimées en fonctions des orbitales atomiques

$$\varphi_k = \sum_r c_{kr} \chi_r$$

on obtient finalement $$\frac{\partial^2 V_{\text{élect.}}}{\partial x_{ie}^2} = 2 \sum_{k=1}^{n} \sum_{r,s=1}^{m} c_{kr}\, c_{ks} \int \chi_r \frac{3x_{ie}^2 - r_e^2}{r_e^5} \chi_s \, d\tau$$

De même les termes non diagonaux sont de la forme

$$\frac{\partial^2 V_{\text{élect.}}}{\partial x_i \, \partial x_j} = 2 \sum_{k=1}^{n} \sum_{r,s=1}^{m} c_{kr}\, c_{ks} \int \chi_r \frac{3x_{ie} y_{ie}}{r_e^5} \chi_s \, d\tau$$

Nous pouvons écrire sous une forme plus condensée le terme général total :

$$e\left[\sum_{\alpha \neq A} Z_\alpha \left(\frac{3\vec{r}_\alpha \vec{r}_\alpha - r_\alpha^2 \mathbb{1}}{r_\alpha^5} \right) - 2 \sum_{k=1}^{n} \sum_{r,s=1}^{m} c_{kr}\, c_{ks} \left\langle \chi_r \left| \frac{3\vec{r}_e \vec{r}_e - r_e^2 \mathbb{1}}{r_e^5} \right| \chi_s \right\rangle \right]$$

De nombreux auteurs ont calculé ces contributions à partir d'orbitales de divers types (Slater, Gaussian-Lobe) et en utilisant souvent des approximations pour évaluer les intégrales $\left\langle \chi_r \left| \frac{3\vec{r}_e \vec{r}_e - r_e^2 \mathbb{1}}{r_e^2} \right| \chi_s \right\rangle$

Tout d'abord Townes et Dailey (5) ont considéré seulement la contribution des orbitales p de l'atome quadrupolaire (les orbitales de symétrie sphérique ne contribuant pas au gradient de champ). Leurs résultats expérimentaux leur permettent alors d'en déduire les populations des orbitales p sur l'atome quadrupolaire et par conséquent d'avoir des informations sur l'hybridation de cet atome. Cette approximation très simple a été reprise par un grand nombre d'auteurs. On peut trouver de nombreuses références dans l'article d'Orville-Thomas (6) et dans l'ouvrage de Lucken (9). Elle a servi de base à la plupart des méthodes approchées de calcul de q à partir de fonctions d'onde moléculaires de divers types (7-11). Bonacorssi, Scrocco et Tomasi interprètent cette théorie de Townes et Dailey en termes d'orbitales "exclusives" (12). Cotton (13) propose une expression un peu différente.

Des calculs complets sur des molécules diatomiques puis triatomiques à parti d'orbitales de type Slater ont été publiés (12,14-17, 30-36).

Peu de travaux ont été faits en utilisant des orbitales de bases de type gaussien. Nous pouvons noter les résultats de Harrison (18) sur des molécules deutérées et ceux de O'Konski et Toe-Kyu-Ha (19) sur des molécules contenant des atomes d'azote à partir d'orbitales de type "gaussian lobe". En ce qui concerne le type "pure gaussian", outre le travail de Pyykkö et Calais (20) sur ND_4Cl et ND_4Br, quelques résultats ont été publiés (21-22) dans la période où nous effectuions notre propre travail, mais aucune étude systématique n'a été faite.

Nous avons développé et programmé toutes les intégrales de type $\langle \chi_r | O_p | \chi_s \rangle$ sur la base d'orbitales χ_r de type gaussien, puis nous avons calculé les gradients de champ et les constantes de couplage quadripolaire avec des orbitales moléculaires obtenues à partir du programme IBMOL* pour des molécules contenant des atomes d'azote. Notre étude a porté sur deux points principaux : étude des couplages quadripolaires dans des molécules hétérocycliques (éthylène-imine, diazirine, pyrrole, oxazole, isoxazole, pyrazole, imidazole, pyridine et pyrazine) et influence des bases de fonctions gaussiennes sur les résultats.

III) Calcul des intégrales atomiques $\langle \chi_r \, O_p \, \chi_s \rangle$

Le calcul des intégrales monocentriques ne présente pas de difficultés.

Les intégrales bi ou tricentriques peuvent être obtenues à partir de deux méthodes différentes : par dérivation ou en utilisant des axes locaux. Ces deux méthodes sont exposées ici.

Les orbitales atomiques prises en compte sont du type 1s et 2p. Nous notons $s_M \quad 2p_{x_M} \quad 2p_{y_M} \quad 2p_{z_M}$ les orbitales atomiques centrées sur l'atome M

($s_M = e^{-\zeta_r r_M^2}$; $2p_{x_i} = x_M e^{-\zeta_r r_M^2}$; $2p_{y_M} = y_M e^{-\zeta_r r_M^2}$; $2p_{z_M} = z_M e^{-\zeta_r r_M^2}$)

et $(\chi_r, \chi_s)_{x_i x_j}$ avec $x_i, x_j = x,y,z$ pour $i,j = 1,2,3$ les intégrales $\langle \chi_r | O_p | \chi_s \rangle$ où l'opérateur est de la forme $\dfrac{3x_{iA}^2 - r_A^2}{r_A^5}$ ou $\dfrac{3x_{iA}x_{jA}}{r_A^5}$

se rapportant à l'atome quadripolaire A.

a) Intégrales monocentriques :

Il est facile d'intégrer directement les intégrales monocentriques. Les résultats sont indépendants des axes choisis. Les seules intégrales non nulles sont les suivantes :

$$(2p_{x_A}, 2p_{x_A})_{xx} = (2p_{y_A}, 2p_{y_A})_{yy} = (2p_{z_A}, 2p_{z_A})_{zz} = \frac{8}{15} \frac{1}{\zeta_r + \zeta_s}$$

---

* IBMOL Version 4 Special IBM Technical Report, San Jose, California (1968).

$$(2p_{x_A}, 2p_{x_A})_{yy} = (2p_{x_A}, 2p_{x_A})_{zz} = (2p_{y_A}, 2p_{y_A})_{xx} = (2p_{y_A}, 2p_{y_A})_{zz}$$

$$= (2p_{z_A}, 2p_{z_A})_{xx} = (2p_{z_A}, 2p_{z_A})_{yy} = -\frac{8}{30} \frac{1}{\zeta_r + \zeta_s}$$

$$(2p_{x_A}, 2p_{y_A})_{xy} = (2p_{x_A}, 2p_{z_A})_{xz} = (2p_{y_A}, 2p_{z_A})_{yz} = \frac{2}{15} \frac{1}{\zeta_r + \zeta_s}$$

dans tous ces cas $(\chi_r, \chi_s)_{x_i x_j} = (\chi_s, \chi_r)_{x_i x_j}$

b) intégrales bi et tricentriques :

D'une façon générale l'intégration de ces expressions est plus difficile. Nous avons rassemblé ci-dessous les principales relations qui nous ont permis de les transformer (23,24).

[1] $G_r(r_M) G_s(r_N) = \exp(-\alpha_r r_M^2 - \alpha_s r_N^2) = K\, G_k(r_p)$

$$K = \exp\left(-\frac{\alpha_r \alpha_s}{\alpha_r + \alpha_s} MN^2\right)$$

$$\alpha_k = \alpha_r + \alpha_s$$

$$P_x = \frac{\alpha_r M_x + \alpha_s N_x}{\alpha_r + \alpha_s} \quad (P_y \text{ et } P_z \text{ analogues})$$

[2] $$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{r_{12}} \exp(-a r_{2p}^2) dr_2 = \frac{2\sqrt{\pi}}{a r_{1p}} \int_0^{r_{1p}} \exp(-a\, r_{2p}^2)\, dr_2$$

$$Fo(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} \int_0^{\sqrt{x}} \exp(-t^2)\, dt = \int_0^1 \exp(-x\, u^2)\, du$$

$$F_1(x) = \int_0^1 u^2 \exp(-x u^2)\, du$$

$$Fm(x) = \int_0^1 u^{2m} \exp(-x u^2)\, du$$

[3] $$Fm(x) = e^{-x} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(2x)^i}{(2m+1)(2m+3)\ldots\ldots(2m+2i+1)}$$

[4] $$x_M \exp(-a\, r_M^2) = \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial M_x} \exp(-a\, r_M^2)$$

[5] $$Fm(t) = \frac{1}{2m+1} \left[\exp(-t) + 2t\, F_{m+1}(t)\right]$$

[6] $$\frac{d}{dt} Fm(t) = -F_{m+1}(t)$$

1°) Calcul de l'intégrale $(S_M\ S_N)_{x_i x_i}$

L'intégrale $(S_M,\ S_N)_{x_i\ x_i}$ a été developpée par Karplus et Coll. (15c);pour calculer

$$I_G = \int \exp\ (-\alpha_r r_M^2 - \alpha_s r_N^2) \left[\frac{3x_{iA}-r_A^2}{r_A^5}\right] dr$$ il utilise les relations :

$$\frac{3x_{iA}^2 - r_A^2}{r_A^5} = \frac{\partial^2}{\partial x_{iA}^2} \left(\frac{1}{r_A}\right) + \frac{4\pi}{3}\ \delta\ (r_A)$$

$$\int \exp(-\alpha_r r_M^2 - \alpha_s r_N^2)\left[\frac{\partial^2}{\partial x_{i_A}^2}\ \left(\frac{1}{r_A}\right)\right]\ dr = \frac{\partial^2}{\partial A_{x_i}^2}\left[\int \exp(-\alpha_r r_M^2 - \alpha_s r_N^2)\ \frac{1}{r_A}\ dr\right]$$

$$\int \exp(-\alpha_r r_M^2 - \alpha_s r_N^2)\ \delta(r_A)\ d\ (r) = \exp\left[-\frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\ (MN)^2 - (\alpha_r+\alpha_s)\ (PA)^2\right]$$

$$\text{avec } MN^2 = \sum_i (x_{iM}-x_{iN})^2 \quad \text{et } PA^2 = \sum_i (x_{ip}-x_{iA})^2$$

en utilisant les relations [1] à [6], on obtient finalement :

$$(S_M, S_N)_{x_i\ x_i} = \frac{8\pi}{3}\ (\alpha_r+\alpha_s)\left[3(PA)_{x_i}^2 - PA^2\right]\ F_2\left[(\alpha_r+\alpha_s)\ PA^2\right]\ \exp\ \left(-\frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\ MN^2\right)$$

2°) Calcul des termes d'ordre supérieur par dérivation :

La relation [4] permet alors d'obtenir tous les termes diagonaux pour chaque type de couple ($\chi_r\ \chi_s$) χ_r et χ_s correspondant aux types s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

En posant $C = \frac{8\pi}{3} \exp\ \left(-\frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\ MN^2\right)$ et $F_m = F_m\ \left[(\alpha_r+\alpha_s)\ PA^2\right]$ nous avons finalement obtenu les expressions suivantes :

$$(S_N S_M)_{xx} = C\ (\alpha_r+\alpha_s)\ \left[3\ PA_x^2 - PA^2\right]\ F_2$$

$$(S_N\ 2p_{x_M})_{xx} = C\left\{\left[2\ PA_x - (3\ PA_x^2 - PA^2)\alpha_s MN_x\right]F_2 - (\alpha_r+\alpha_s)\left[3\ PA_x^2 - PA^2\right]PA_x\ F_3\right\}$$

$$(S_N\ 2p_{y_M})_{xx} = -C\left\{\left[PA_y + (3\ PA_x^2 - PA^2)\ \alpha_s MN_y\right]F_2 + (\alpha_r+\alpha_s)\left[3\ PA_x^2 - PA^2\right]PA_y\ F_3\right\}$$

$$(S_N\ ^2P_{z_M})_{xx} = -C\left\{\left[PA_z + (3\ PA_x^2 - PA^2)\alpha_s\ MN_z\right]F_2 + (\alpha_r+\alpha_s)\left[3\ PA_x^2 - PA^2\right]PA_z\ F_3\right\}$$

$$(2p_{x_M} 2p_{x_N})_{xx} = C\left\{\left[2\,\frac{\alpha_r-\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_x\,PA_x + \left(\frac{1}{2}\,\frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_x^2\right)(3\,PA_x^2-PA^2) + \frac{1}{\alpha_r+\alpha_s}\right]F_2\right.$$

$$\left. + \left[(3\,PA_x^2-PA^2)\,(PA_x MN_x(\alpha_s-\alpha_r)-\tfrac{1}{2}) - 4\,PA_x^2\right]F_3 + (\alpha_r+\alpha_s)\,(3\,PA_x^2-PA^2)PA_x^2\,F_4\right\}$$

$$(2p_{x_M} 2p_{y_N})_{xx} = C\left\{\left[\frac{2\alpha r}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_y\,PA_x + \frac{\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_x PA_y - \frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_x\,MN_y(3\,PA_x^2-PA^2)\right]F_2\right.$$

$$\left. + \left[(3\,PA_x^2-PA^2)\,(\alpha_s MN_x\,PA_y-\alpha_r MN_y PA_x-PA_x PA_y)\right]F_3 + (\alpha_r+\alpha_s)\,(3\,PA_x^2-PA^2)PA_x PA_y F_4\right\}$$

$$(2p_{x_M} 2p_{z_N})_{xx} = C\left\{\left[2\,\frac{\alpha r}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_z PA_x + \frac{\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_x PA_z - \frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_x MN_z\,(3\,PA_x^2-PA^2)\,F_2\right.\right.$$

$$\left.\left. + \left[(3\,PA_x^2-PA^2)(\alpha_s MN_x PA_z-\alpha_r MN_z PA_x)-PA_x PA_z\right]F_3+(\alpha_r+\alpha_s)(3\,PA_x^2-PA^2)PA_x PA_z F_4\right\}$$

$$(2p_{y_M} 2p_{y_N})_{xx} = -C\left\{\left[MN_y PA_y\,\frac{\alpha_r-\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s} + (3\,PA_x^2-PA^2)\,(-\frac{1}{2} + \frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_y^2) + \frac{1}{2(\alpha_r+\alpha_s)}\right]F_2\right.$$

$$\left. + \left[(3\,PA_x^2-PA^2)\,(\frac{1}{2} + MN_y PA_y(\alpha_r-\alpha_s)-2\,PA_y^2\right]F_3-(\alpha_r+\alpha_s)(3\,PA_x^2-PA^2)PA_y^2\,F_4\right\}$$

$$(2p_{y_M} 2p_{z_N})_{xx} = -C\left\{\left[\frac{\alpha_r}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_z PA_y - \frac{\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_y PA_z + \frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_y MN_z(3\,PA_x^2-PA^2)\right]F_2\right.$$

$$\left. + \left[(3\,PA_x^2-PA^2)(\alpha_r MN_z PA_y-\alpha_s MN_y PA_z)-2\,PA_y PA_z\right]F_3-(\alpha_r+\alpha_s)(3\,PA_x^2-PA^2)PA_y PA_z F_4\right\}$$

$$(2p_{z_M} 2p_{z_N})_{xx} = -C\left\{\left[MN_z PA_z\,\frac{\alpha_r-\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s} + (3\,PA_x^2-PA^2)\,(-\frac{1}{2} + \frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha_r+\alpha_s}\,MN_z^2) + \frac{1}{2}\,\frac{1}{\alpha_r+\alpha_s}\right]F_2\right.$$

$$\left. + \left[(3\,PA_x^2-PA^2)(\frac{1}{2} + MN_z PA_z(\alpha_r-\alpha_s))-2\,PA_z^2\right]F_3-(\alpha_r+\alpha_s)PA_z^2(3\,PA_x^2-PA^2)\,F_4\right\}$$

Les composantes sur *yy* et **zz** s'obtiennent par permutation circulaire. Les intégrales $\langle \chi_s\, O_p\, \chi_r \rangle$ se déduisent de $\langle \chi_r\, O_p\, \chi_s \rangle$ en échangeant α_r et α_s et en remplaçant $(MN)_{x_i}$ par $-(MN)_{x_i}$ dans les expressions précédentes.

Les termes diagonaux ont en fait été programmés à partir de deux méthodes de calcul différentes : ceci nous a permis de tester notre programme. La seconde méthode de Calcul, qui permet d'obtenir à la fois les termes diagonaux et non diagonaux, est exposée dans le paragraphe suivant.

3°) Calcul de tous les termes à partir d'un système d'axes locaux :

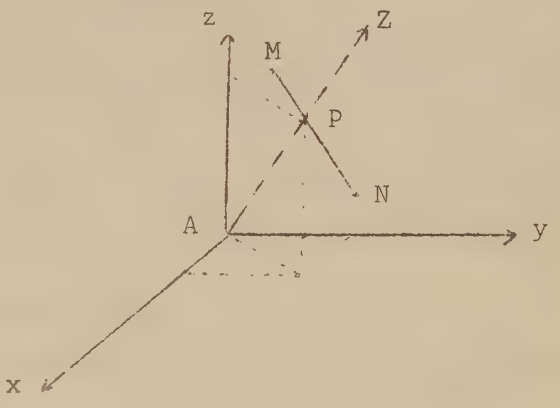
Nous avons utilisé la méthode que B. LEVY avait employée pour calculer les intégrales d'interaction dipolaire spin-spin (25). Les deux idées principales de cette méthode sont :

- l'utilisation d'un système d'axes locaux, l'un des axes passant par AP
- pour calculer les intégrales dans les axes locaux, on fait intervenir des intégrales intermédiaires centrées sur A.

3a) Axes locaux - Rotation sur les opérateurs et les orbitales :

Si nous considérons le point P défini précédemment par

$$\begin{cases} x_p = \dfrac{\alpha_r M_x + \alpha_s N_x}{\alpha_r + \alpha_s} - A_x \\ y_p = \dfrac{\alpha_r M_y + \alpha_s N_y}{\alpha_r + \alpha_s} - A_y \\ z_p = \dfrac{\alpha_r M_z + \alpha_s N_z}{\alpha_r + \alpha_s} - A_z \end{cases}$$



$$AP = \sqrt{x_p^2 + y_p^2 + z_p^2}$$

Il est intéressant de faire un changement d'axes en prenant l'axe Z suivant AP. On peut construire un trièdre droit en prenant l'axe y suivant AP' ou P' est déterminé par AP' $(o, z_p, -y_p)$ d'où $AP' = \sqrt{z_p^2 + y_p^2}$ et l'axe X suivant AP" tel que $\overrightarrow{AP"} = \overrightarrow{AP'} \wedge \overrightarrow{AP}$. Nous pouvons exprimer ainsi les coordonnées d'un point quelconque x,y,z dans l'ancien système d'axes à partir des coordonnées X,Y,Z dans le nouveau système d'axes locaux et de la matrice de transformation

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (z_p^2 + y_p^2)/AP" & o & x_p/AP \\ -y_p x_p/AP" & z_p/AP' & y_p/AP \\ -z_p x_p/AP" & -y_p/AP' & z_p/AP \end{vmatrix} \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix}$$

avec $AP = \sqrt{x_p^2 + y_p^2 + z_p^2}$

$AP' = \sqrt{y_p^2 + z_p^2}$

$AP" = \sqrt{(y_p^2 + z_p^2)\,(x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)}$

Nous pouvons vérifier que cette matrice est orthonormée et orthogonale. Un cas particulier important intervient quand AP' = 0 c'est à dire $y_p^2 = z_p^2 = 0$.

Dans ce cas AP" = 0 également. Si AP = 0, les intégrales sont monocentriques. Dans ce cas, elles ne dépendent pas des axes et sont calculées directement, sans utiliser les formules du cas général. Si AP $\neq$ 0, on a alors nécessairement $Ap_x \neq 0$. Suivant que AP_x est positif ou négatif nous utilisons les matrices de transformation suivantes :

$AP_x > 0$ $\quad \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$ $\qquad$ $AP_x < 0$ $\quad \begin{vmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{vmatrix}$

Lorsque $AP_x = Ap_y = 0$ et $AP_z \neq 0$, nous ne faisons pas de rotation. Quand nous considérons les intégrales $\langle \chi_r \, O_p \chi_s \rangle$, nous devons donc calculer les intégrales $\langle \chi_r^L \, O_p^L \chi_s^L \rangle$ dans les axes locaux puis faire une rotation sur les opérateurs et sur les orbitales pour obtenir la valeur de $\langle \chi_r \, O_p \chi_s \rangle$ dans les axes des coordonnées.

Rotation sur les opérateurs et sur les orbitales :

Si on appelle R_{ij} le terme général de la matrice de transformation on peut écrire les relations :

$$\begin{cases} r^2 = R_{i1}^2 r^2 + R_{i2}^2 r^2 + R_{i3}^2 r^2 \\ 0 = R_{i1}R_{j1} r^2 + R_{i2}R_{j2} r^2 + R_{i3}R_{j3} r^2 \end{cases}$$

- rotation sur les opérateurs :

Si on définit $\begin{cases} D_z = \left\langle \dfrac{3Z^2-r^2}{r^5} \right\rangle \\ E = \left\langle 3\dfrac{(X^2-Y^2)}{r^5} \right\rangle \end{cases}$ $\qquad$ $T_{XY} = \left\langle \dfrac{XY}{r^5} \right\rangle$ $\quad$ $T_{XZ} = \left\langle \dfrac{XZ}{r^5} \right\rangle$ $\quad$ $T_{YZ} = \left\langle \dfrac{YZ}{r^5} \right\rangle$

On peut développer $\left\langle \dfrac{3x^2-r^2}{r^5} \right\rangle$ de la façon suivante :

$$\left\langle \frac{3x^2-r^2}{r^5} \right\rangle = \left\langle \frac{3(R_{11}X+R_{12}Y+R_{13}Z)^2 - R_{11}^2 r^2 - R_{12}^2 r^2 - R_{13}^2 r^2}{r^5} \right\rangle$$

$$= R_{11}^2 \left\langle \frac{3X^2-r^2}{r^5} \right\rangle + R_{12}^2 \left\langle \frac{3Y^2-r^2}{r^5} \right\rangle + R_{13}^2 \left\langle \frac{3Z^2-r^2}{r^5} \right\rangle + 6R_{11}R_{12}\left\langle \frac{XY}{r^5} \right\rangle + 6R_{11}R_{13}\left\langle \frac{XZ}{r^5} \right\rangle$$

$$+ 6R_{12}R_{13}\left\langle \frac{YZ}{r^5} \right\rangle$$

$$= R_{11}^2\left(\frac{E-D_z}{2}\right)+R_{12}^2\left(\frac{-E-D_z}{2}\right) +R_{13}^2 D_z + 6R_{11}R_{12}T_{XY}+6R_{11}R_{13}T_{XZ} +6R_{12}R_{13}T_{YZ}$$

en procédant de même pour les autres opérateurs, nous obtenons finalement les formules suivantes :

$$\left\langle \frac{3x^2-r^2}{r^5}\right\rangle = \left(\frac{R_{11}^2}{2} + R_{13}^2\right) D_z + \left(\frac{R_{11}^2}{2}\right) E + 6\, R_{11}R_{13}T_{XZ}$$

$$\left\langle \frac{3y^2-r^2}{r^5}\right\rangle = \left(\frac{R_{21}^2}{2} - \frac{R_{22}^2}{2} + R_{23}^2\right) D_z + \left(\frac{R_{21}^2-R_{22}^2}{2}\right) E + 6R_{21}R_{22}T_{XY}+6R_{21}R_{23}T_{XZ}+6R_{22}R_{23}T_{YZ}$$

$$\left\langle \frac{3z^2-r^2}{r^5}\right\rangle = \left(\frac{R_{31}^2}{2} - \frac{R_{32}^2}{2} + R_{33}^2\right) D_z + \left(\frac{R_{31}^2-R_{32}^2}{2}\right) E + 6R_{31}R_{32}T_{XY}+6R_{31}R_{33}T_{XZ}+6R_{32}R_{33}T_{YZ}$$

$$\left\langle \frac{3xy}{r^5}\right\rangle = \left(\frac{R_{11}R_{21}}{2} - R_{13}R_{23}\right) D_z+\left(\frac{R_{11}R_{21}}{2}\right)E +3(R_{11}R_{22})T_{XY}+3(R_{11}R_{23}+R_{21}R_{13})T_{XZ}+3R_{22}R_{13}T_{Y}$$

$$\left\langle \frac{3xz}{r^5}\right\rangle = \left(\frac{R_{11}R_{31}}{2} + R_{13}R_{33}\right) D_z+\left(\frac{R_{11}R_{31}}{2}\right)E +3(R_{11}R_{32})T_{XY}+3(R_{11}R_{33}+R_{31}R_{13})T_{XZ}+3R_{32}R_{13}T_{Y}$$

$$\left\langle \frac{3yz}{r^5}\right\rangle = \left(-\frac{R_{21}R_{31}}{2}-\frac{R_{22}R_{32}}{2}+R_{23}R_{33}\right)D_Z+ \left(\frac{R_{21}R_{31}}{2}-\frac{R_{22}R_{32}}{2}\right)E+3(R_{21}R_{32}+R_{31}R_{22})T_{XY} +$$

$$3(R_{21}R_{33}+R_{31}R_{23})T_{XZ}+3(R_{22}R_{33}+R_{32}R_{23})T_{YZ}$$

en tenant compte que $R_{12} = 0$

Soit d'une façon plus générale :

$$\boxed{\left\langle \chi_r^L\, O_p\, {}^L\chi_s^L\right\rangle = t_{10p}D_Z + t_{20p}E + t_{30p}T_{XY} + t_{40p}T_{XZ} + t_{50p}T_{YZ}}$$

- rotation sur les orbitales atomiques :

  Nous pouvons considérer trois catégories suivant que nous avons 0,1 ou 2 orbitales atomiques de type p.

  - pour les orbitales χ_r et χ_s de type 1s, nous n'avons de rotations que pour les opérateurs
  - pour les intégrales de type $\langle S\ O_p\ p_i\rangle$ où $p_i = p_x, p_y, p_z$, pour i = 1,2,3 nous avons les possibilités suivantes :

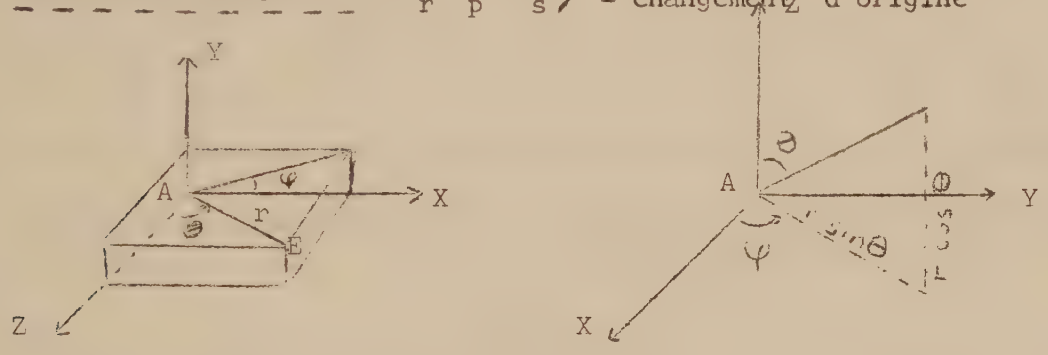
$$\left\langle S_M O_p p_{i_N}\right\rangle = R_{i1}\left\langle S_M O_p X_N\right\rangle + R_{i2}\left\langle S_M O_p Y_N\right\rangle + R_{i3}\left\langle S_M O_p Z_N\right\rangle$$

$$\left\langle S_N O_p p_{i_M}\right\rangle = R_{i1}\left\langle S_N O_p X_M\right\rangle + R_{i2}\left\langle S_N O_p Y_M\right\rangle + R_{i3}\left\langle S_N O_p Z_M\right\rangle$$

- pour les intégrales de type $\langle p_{i_M} O_p p_{j_N} \rangle$ nous avons l'expression générale :

$$\langle p_{i_M} O_p p_{j_N} \rangle = R_{i1}R_{j1}X_M O_p X_N + R_{i2}R_{j2}Y_M O_p Y_N + R_{i3}R_{j3}Z_M O_p Z_N$$
$$+ R_{i1}R_{j2}X_M O_p Y_N + R_{i1}R_{j3}X_M O_p Z_N + R_{i2}R_{j3}Y_M O_p Z_N$$
$$+ R_{i2}R_{j1}X_N O_p Y_M + R_{i3}R_{j1}X_N O_p Z_M + R_{i3}R_{j2}Y_N O_p Z_M = \sum_{kl}^{3} R_{ik}R_{jl} \langle p_{k_M} O_p p_{l_N} \rangle$$

3b) Calcul des intégrales $\langle \chi^L_r \, O_p \, \chi^L_s \rangle$ - changement d'origine



Si nous considérons les angles Θ et φ définis sur le schéma ci-dessus et si on pose $u = \cos\Theta$, les opérateurs dans les axes locaux peuvent s'écrire respectivement

Intégrales	D_Z	E	T_{XY}	T_{XZ}	T_{YZ}
Opérateur correspondant	$\frac{3u^2-1}{r^3}$	$3\frac{1-u^2}{r^3}(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi)$	$\frac{(1-u^2)}{r^3}\cos\varphi\sin\varphi$	$\frac{u\sqrt{1-u^2}}{r^3}\cos\varphi$	$\frac{u\sqrt{1-u^2}}{r^3}\sin\varphi$

Une intégrale quelconque $\langle \chi_r \, O_p \, \chi_s \rangle$ peut se mettre sous la forme :

$$I = N \int \Phi(\vec{ME}, \vec{NE}) \exp(-\alpha_r ME^2 - \alpha_s NE^2) \, Q^L_A dx dy dz$$

où Φ représente les termes en XYZ dues aux orbitales atomiques. Ces vecteurs $\vec{ME}$ et $\vec{NE}$ peuvent se mettre sous la forme $(\vec{AE}-\vec{AM})$ et $(\vec{AE}-\vec{AN})$. Nous pouvons ainsi nous ramener à une somme d'intégrales centrées sur A en ce qui concerne leur partie non exponentielle. Si nous cherchons tous les types possibles de telles intégrales et que nous effectuons l'intégration sur φ, nous voyons qu'un grand nombre de ces intégrales sont nulles. Nous avons rassemblé ces résultats dans le tableau -I-

Remarquons que dans le Tableau I où nous utilisons des orbitales non normalisées: $(T_{XZ})^A_{SX} = (T_{XZ})^A_{XS}$ et $(T_{YZ})^A_{SY} = (T_{YZ})^A_{YS}$.

Nous obtenons ainsi les intégrales dans les axes locaux. Ceci est consigné dans le Tableau II. L'interet de cette methode est que, vu le grand nombre d'integr centrees sur A nulles par integration sur φ, les combinaisons lineaires cherchees sont relativement simples.

Tableau I - Intégrales non normalisées centrées en A.

	D	E	T_{XY}	T_{XZ}	T_{YZ}
SS	$(SS)^A$	0	0	0	0
SX	0	0	0	$(T_{XZ})^A_{SX}$	0
SY	0	0	0	0	$(T_{YZ})^A_{SY}$
SZ	$(SZ)^A$	0	0	0	0
XX	$(XX)^A$	E^A_{XX}	0	0	0
XY	0	0	$(T_{XY})^A_{XY}$	0	0
XZ	0	0	0	$(T_{XZ})^A_{XZ}$	0
YY	$(YY)^A$	E^A_{YY}	0	0	0
YZ	0	0	0	0	$(T_{YZ})^A_{YZ}$
ZZ	$(ZZ)^A$	0	0	0	0

Tableau II - Intégrales dans les axes locaux à partir d'orbitales non normalisées.

χ^L_r	χ^L_s	D	E	T_{XY}	T_{XZ}	T_{YZ}
s	s	$(s_r s_s)^A$	0	0	0	0
s	$2p_X$	$-AN_X(s_r s_s)^A$	0	0	$(T_{XZ})^A_{sX}$	0
$2p_X$	s	$-AM_X(s_r s_s)^A$	0	0	$(T_{XZ})^A_{sX}$	0
s	$2p_Y$	$-AN_Y(s_r s_s)^A$	0	0	0	$(T_{YZ})^A_{sY}$
$2p_Y$	s	$-AM_Y(s_r s_s)^A$	0	0	0	$(T_{YZ})^A_{sY}$
s	$2p_Z$	$-AN_Z(s_r s_s)^A+(s_r Z_s)^A$	0	0	0	0
$2p_Z$	s	$-AM_Z(s_r s_s)^A+(s_s Z_r)^A$	0	0	0	0
$2p_X$	$2p_X$	$AM_X AN_X(s_r s_s)^A+(X_r X_s)^A$	E^A_{XX}	0	$-(AM_X+AN_X)(T_{XZ})^A_{Xs}$	0
$2p_Y$	$2p_Y$	$AM_Y AN_Y(s_r s_s)^A+(Y_r Y_s)^A$	E^A_{YY}	0	0	$-(AM_Y+AN_Y)(T_{YZ})^A_{sY}$
$2p_Z$	$2p_Z$	$AM_Z AN_Z(s_r s_s)^A-AM_Z(s_r Z_s)^A$				
		$-AN_Z(Z_r s_s)^A+(Z_r Z_s)^A$	0	0	0	0
$2p_X$	$2p_Y$	$AM_X AN_X(s_r s_s)^A$	0	$(T_{XY})^A_{XY}$	$-AN_Y(T_{XZ})^A_{Xs}$	$-AM_X(T_{YZ})^A_{sY}$
$2p_Y$	$2p_X$	$AM_Y AN_X(s_r s_s)^A$	0	$(T_{XY})^A_{YX}$	$-AM_Y(T_{XZ})^A_{sX}$	$-AN_X(T_{YZ})^A_{Ys}$
$2p_X$	$2p_Z$	$AM_X AN_Z(s_r s_s)^A-AM_X(s_r Z_s)^A$	0	0	$-AN_Z(T_{XZ})^A_{Xs}+(T_{XZ})^A_{XZ}$	0
$2p_Z$	$2p_X$	$AM_Z AN_X(s_r s_s)^A-AN_X(s_s Z_r)^A$	0	0	$-AM_Z(T_{XZ})^A_{sX}+T(XZ)^A_{XZ}$	0
$2p_Y$	$2p_Z$	$AM_Y AN_Z(s_r s_s)^A-AM_Y(s_r Z_s)^A$	0	0	0	$-AN_Z(T_{YZ})^A_{Ys}+(T_{YZ})^A_{YZ}$
$2p_Z$	$2p_Y$	$AM_Z AN_Y(s_r s_s)^A-AN_Y(s_s Z_r)^A$	0	0	0	$-AM_Z(T_{YZ})^A_{sY}+(T_{YZ})^A_{ZY}$

- Calcul des intégrales centrées sur A :

Nous avons à calculer les termes non nuls du Tableau I

Tout d'abord posons $v^2=1-u^2$, $r_p=AP$ et $\alpha=\alpha_r+\alpha_s$. On peut écrire

$$\begin{aligned} x &= r.\sqrt{1-u^2}\cos\varphi = r.v.\cos\varphi \\ y &= r.\sqrt{1-u^2}\sin\varphi = r.v.\sin\varphi \\ z &= r.u = r.u \end{aligned}$$

$$\begin{cases} D = (-3v^2+2)/r^3 \\ E = 3v^2(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi/r^3 \\ T_{XY} = v^2\cos\varphi\sin\varphi/r^3 \\ T_{XZ} = uv\cos\varphi/r^3 \\ T_{YZ} = uv\sin\varphi/r^3 \end{cases}$$

Une intégrale quelconque dans les axes locaux peut s'écrire

$$I=N\int\Phi(\vec{ME},\vec{NE})\exp(-\alpha_r ME^2-\alpha_s NE^2)Q^A\alpha_X\, d_Y\, d_Z$$

D'après l'équation (1): $I=N\exp(-\frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha}MN^2)\int\Phi(\vec{ME},\vec{NE})\exp(-\alpha.PE^2)Q^A d_X d_Y d_Z$

$$PE^2=AE^2+AP^2-2\,AE.AP\cos\Theta = r^2+r_p{}^2-2r.r_p.u$$

$$I=N.\exp(-\frac{\alpha_r\alpha_s}{\alpha}MN^2-\alpha.r_p{}^2)\sum_n a_n(MN_A)\int\Phi_n(\vec{r})\exp(-\alpha(r^2+2r.r_p.u))Q^A\, d_X d_Y d_Z$$

On pose $J_n = \int\Phi_n(\vec{r})\exp(-\alpha(r^2+2r.r_p.u))Q^A d_X d_Y d_Z$

Ces intégrales J_n peuvent être mises en utilisant les expressions X, Y, Z des opérateurs ci-dessus, sous forme de polynômes en u,v et r.

$$e^{-\alpha r_p^2} \qquad J_n = \sum_b a_{qbi}\, K_{qbi}$$

où
- q représente la puissance en r de l'intégrale J_n
- i = 0 ou 1 suivant la parité en u de J_n
- b est la puissance en v^2 de K_{qbi}

On peut développer en série le terme $\exp(-2\alpha\ r_{\circ}r_p\ u) = \sum_{n=o}^{\infty} \frac{(2\alpha r_{\circ} r_p)^n u^n}{n\ !}$

On obtient ainsi :

$$K_{qbi} = e^{-\alpha r_p^2} \int r^q u^i v^{2b} e^{-\alpha r^2} \sum_{n=o}^{\infty} \frac{(2\alpha r\ r_p)^n u^n}{n\ !}\ dr\,du$$

soit en posant $n = 2n_1+i$

$$K_{qbi} = e^{-\alpha r_p^2} \int \sum_{n_1=0}^{\infty} r^{2n_1+i+q}\ u^{2(n_1+1)} v^{2b} e^{-\alpha r^2}\ \frac{(2\alpha r_M)^{2n_1+i}}{(2n_1+i)\ !}\ dr\,du$$

et finalement après intégration terme à terme sur r et u

$$K_{qbi} = e^{-\alpha r_p^2} \sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{1}{2} \frac{\left(n_1+\frac{i+q-1}{2}\right)!}{\alpha^{n_1+\frac{i+q+1}{2}}} \frac{2^{b+1} b!}{(2n_1+2i+1)(2n_1+2i+3)+\ldots(2n_1+2i+2b+1)} \frac{(2\alpha r_{..})^{2n_1+}}{(2n_1+i)!}$$

$$K_{qbi} = e^{-\alpha r_p^2}\ 2^b b!\ \frac{(2\alpha r_M)^i}{\alpha^{\frac{i+q+1}{2}}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n (2\alpha r_M^2)^n}{(2n+i)!} \frac{\left(n+\frac{i+q-1}{2}\right)!}{(2n+2i+1)(2n+2i+3).....(2n+2i+2b+1)}$$

Posons $\begin{cases} x^2 = 2\alpha\ r_M^2 \\ k = 2b + 2i + 1 \\ l = \frac{i+q-1}{2} \end{cases}$

On peut alors montrer, en procédant par réccurence, que cette expression est une combinaison linéaire des fonctions Γ tronquées définies précédémment:

$$F_m(t) = \int_0^1 u^{2m} \exp(-t\ u^2) du = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p!} \frac{t^p}{2(m+p)+1}$$

Nous pouvons définir un polynôme $L_{kl}(x)$ tel que

$$K_{qbi} = \frac{2^b b!\ (2\alpha r_p)^i}{\alpha^{\frac{i+q+1}{2}}}\ L_{kl}(x)$$

où $L_{ko}(x) = D_k \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{2^p p!}\ x^{2p}\ \frac{1}{2p+k} = D_k\ F_{\frac{k-1}{2}}\ \left(\frac{x^2}{2}\right)$

et $D_k = 1, 1, 1/3$ pour $k = 1, 3, 5$.

Nous obtenons finalement :

$$e^{-\alpha r_p^2}\ J_n = \begin{matrix}\text{résultat de} \\ (\text{l'intégration}) \\ \text{sur } \varphi\end{matrix} \cdot \sum_b a_{qbi} \frac{2^b b! (2\alpha r_p)^i}{\alpha^{\frac{i+q+1}{2}}}\ D_k\ F_{\frac{k-1}{2}}\left(\frac{x^2}{2}\right)$$

Dans le tableau III, nous avons rassemblé les différentes valeurs de q,i, et b nécessaires pour le calcul complet. Nous trouvons dans le tableau IV les résultats finals

Tableau III

$$e^{-\alpha r_p^2} Jn = \sum_b a_{qbi} K_{pbi}$$

Jn		φ	Intégration sur φ	q	i	$\frac{2\alpha r_p^I}{\alpha^{\frac{i+q+1}{2}}}$		b = o : a	b = o : $2^b b!$	b = o : k	b = o : (k-1)/2	b = 1 (v^2) : a	b = 1 (v^2) : $2^b b!$	b = 1 (v^2) : k	b = 1 (v^2) : (k-1)/2	b = 2 (v^4) : a	b = 2 (v^4) : $2^b b!$	b = 2 (v^4) : k	b = 2 (v^4) : (k-
	XX	$\cos^2\varphi$	π	1	0	$1/\alpha$	$2v^2-3v^4$	0				2	2	3	1	-3	8	5	
	YY	$\sin^2\varphi$																	
	ZZ	1	2π	1	0	$1/\alpha$	$2 - 5v^2+3v^4$	2	1	1	0	-5	2	3	1	3	8	5	
	SZ	1	2π	0	1	$2r_M$	$(2-3v^2)u$	2	1	3	1	-3	2	5	2	0			
	XX	$\cos^2\varphi(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi)$	$\pi/2$	1	0	$1/\alpha$	$3v^4$	0				0				3	8	5	
	YY	$\sin^2\varphi(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi)$																	
	XY	$\cos^2\varphi \sin^2\varphi$	$\pi/4$	1	0	$1/\alpha$	v^4	0				0				1	8	5	
	XZ	$\cos^2\varphi$	π	1	0	$1/\alpha$	$v^2 - v^4$	0				1	2-	3	1	-1	8	5	
	SX	$\cos^2\varphi$	π	0	1	$2r_M$	$u v^2$	0				1	2	5	2	0			

Tableau IV

D
- XX : $\frac{4\pi}{\alpha}(F_1 - 2F_2)$
- ZZ : $\frac{4\pi}{\alpha}(Fo - 5F_1 + 4F_2)$
- SZ : $8\pi AP(F_1 - F_2)$

E
- XX : $\frac{4\pi}{\alpha} F_2$
- YY : $-\frac{4\pi}{\alpha} F_2$

XY YY : $\frac{2\pi}{3\alpha} F_2$

XZ
- XZ : $\frac{2\pi}{\alpha}(F_1 - \frac{4}{3} F_2)$
- SX : $\frac{4\pi}{3} AP\ F_2$

YZ
- YZ : $\frac{2\pi}{\alpha}(F_1 - \frac{4}{3}$
- SY : $\frac{4\pi}{3} AP\ F_2$

4°) Calcul de $F_m(t)$:

Nous avons vu que $F_m(t)$ peut être évalué par la formule (24)

$$F_m(t)=e^{-t}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{(2t)^i}{(2m+1)(2m+3).....(2m+2i+1)} \qquad [1]$$

Le terme général $P_i = \frac{(2t)^i}{(2m+1)(2m+3)....(2m+2i+1)}$ est calculé dans le programme par la formule de réccurence

$$P_i = P_{i-1}\frac{2t}{2m+2i+1} = P_{i-1}\cdot C_i$$

Le premier terme de la série, pour i = 0, vaut $P_i = \frac{1}{2m+1}$. Nous avons interrompu le calcul lorsque le terme général P_i devenait inférieur à 10^{-10}.
Nous avons vérifié que pour m=0, le résultat est identique (8 décimales) à la formule donnée par Shavitt (24)

$$F_o(t) = \frac{1}{\sqrt{t}}\int_0^{\sqrt{t}}\exp(-v^2)dv = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{t}}\ \mathrm{erf}\ (\sqrt{t})$$ les valeurs des $\mathrm{erf}(\sqrt{t})$ étant obtenues à partir des tables numériques (26) des fonctions de probabilité grâce à la relation

$$\frac{1}{2}\ \mathrm{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right) = \int_0^x f(t)dt = \int_{-\infty}^{x} f(t)\ dt - \int_{\infty}^{0} f(t)dt = F(x)-\frac{1}{2}$$

Pour des valeurs assez grandes de t ($t \geqslant 60$) nous pouvons remplacer l'expression [1] par

$$F_m(t) \approx \frac{\Gamma(m+1/2)}{2t^{m+1/2}}$$

Les fonctions Γ sont données dans de nombreux ouvrages (26-29). Les valeurs nécessaires dans le calcul sont respectivement :

m	o	1	2	3	4
Γ	$\sqrt{\pi}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$	$\frac{3}{2}\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$	$\frac{5}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$	$\frac{7}{2}\frac{5}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$
	=1.77245385	=0.88622692	=1.32934039	=3.32335097	=11.63172840

IV. Organisation du programme :

Tous les calculs ont été faits en double précision sur IBM 360-65 (256K) du centre de calcul de STRASBOURG-Cronembourg

Le programme mis au point pour calculer les constantes de couplage quadripolaire a été divisé en 3 parties.

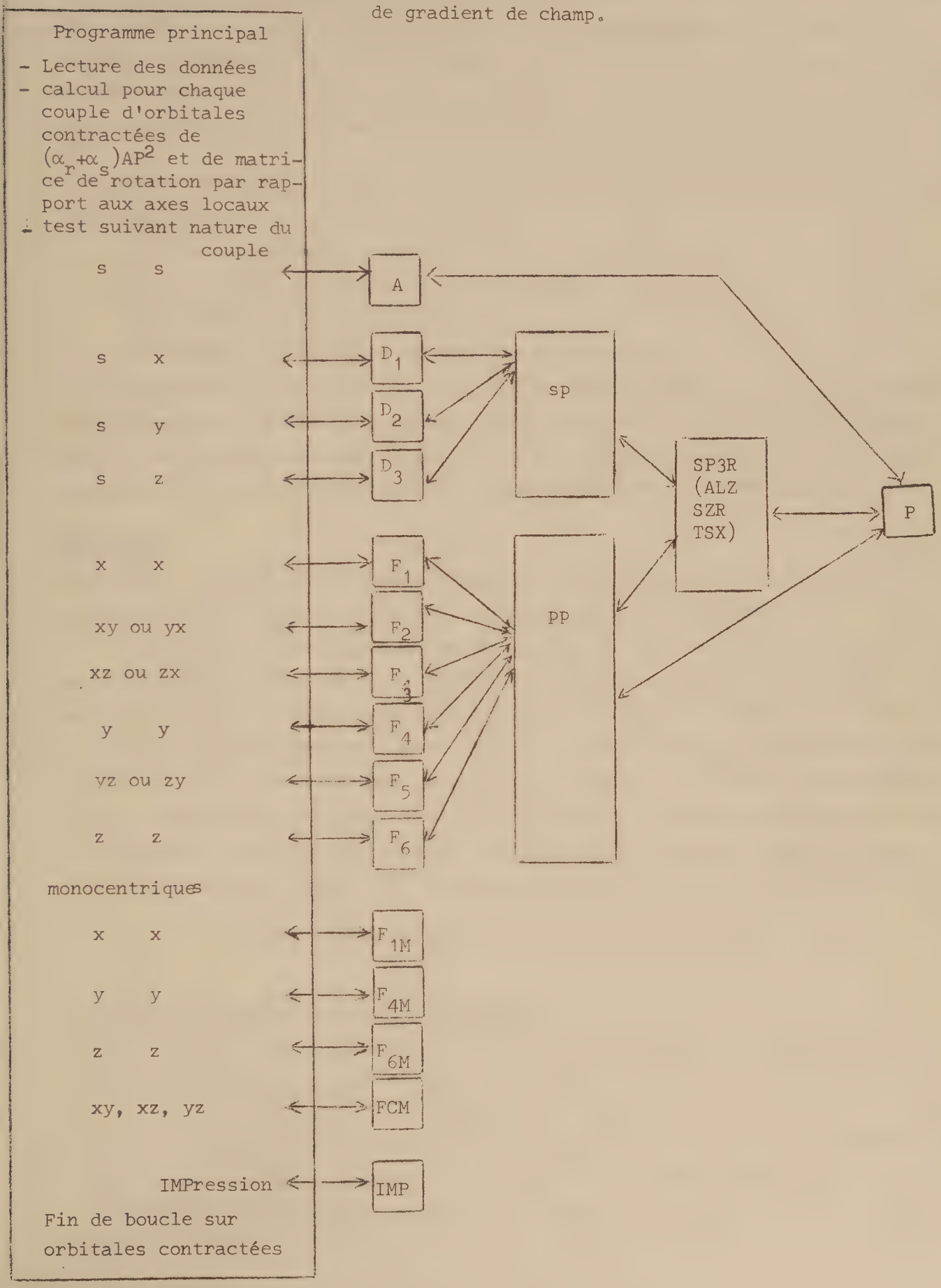
1°) Calcul des intégrales atomiques de gradient de champ :

Les termes diagonaux ont été programmés à partir des 2 méthodes exposées (par dérivation et à partir d'axes locaux). Ces deux méthodes ont fournit des valeurs identiques (5 décimales) à la précision du calcul près

Un schéma donne l'organisation générale de cette partie dans le cas de la méthode des axes locaux.

- le programme principal calcule toutes les expressions communes à tous les types d'orbitales (distances, matrice de rotation permettant de passer des axes locaux aux aux axes de coordonnées, valeur de $t=(\alpha_r+\alpha_s)AP^2$ etc)
- les sous-programmes D1, D2, D3, F1, F2, F3, F4, F5, F6 fournissent en argument aux sous-programmes SP et PP les types d'orbitales atomiques considérés, puis normalisent les intégrales $\langle \chi_r \, O_p \, \chi_s \rangle$
- le sous programme A calcule tous les termes $\langle s \, O_p \, s \rangle$
- le sous programme P fournit les diverses valeurs de $F_m(t)$ nécessaires dans chaque cas.
- le sous programme SP calcule d'abord les intégrales dans les axes locaux $\langle \chi^L_r \, O_p \, \chi^L_s \rangle$ du tableau II les type sp, puis effectue la rotation sur les opérateurs et sur les orbitales atomiques. Les valeurs des intégrales centrées en A du Tableau I du type $(SS)^A$, $(SZ)^A$ et $(T_{XZ})^A_{SX} = (T_{YZ})^A_{SY}$ lui sont fournies par SP3R.
- le sous programme PP est l'analogue du sous programme SP pour les types pp ; les intégrales centrées en A, autres que celles fournies par SP3R sont calculées dans le même programme PP.
- les intégrales monocentriques sont calculées par les sous programmes F1M, F4M, F6M et FCM. Pour des raisons de capacité de la machine les intégrales de gradient de champ pour chaque couple d'orbitales contractées, ont été mises sur disques où ils sont lus dans la partie suivante pour être utilisés dans la suite du calcul. Cette première partie permet d'utiliser 120 orbitales non contractées et 45 orbitales contractées. Les temps de calcul sont de l'ordre 3mm 30 sec pour 95 orbitales non contractées et 40 orbitales contractées mais l'essentiel du temps est utilisé par l'écriture sur disque (environ 3 m).

Organisation du programme calculant les intégrales atomiques de gradient de champ.



2) Dans cette seconde partie, si les orbitales moléculaires sont données à partir des orbitales de symétrie, nous effectuons la transformation qui permet de les exprimer à partir des orbitales contractées. Cette partie est évidemment inutile si nous avons déjà ce développement, et dans ce cas elle peut être supprimée (dans le cas de l'exemple précédent le temps requis était d' 1 mn 30 sec.)

3) La troisième partie fournit, dans le système d'axes des coordonnées, la contribution moléculaire au gradient de champ

- totale (électronique et nucléaire)
- par orbitale moléculaire (électronique)
- par couple d'atomes(électronique)
- par couple d'orbitales contractées (électronique)

La diagonalisation du tenseur de gradient de champ fournit la valeur du gradient de champ dans les axes principaux ainsi que la direction de ces axes par rapport aux axes de coordonnées. La multiplication de ces divers résultats par eQ fournit les constantes de couplage quadrupolaire (temps pour l'exemple précédent = 2 mns).

V. Résultats :

Nous nous sommes plus spécialement attachés à l'étude du couplage quadrupolaire du noyau d'azote 14 dans des molécules cycliques et non cycliques.

La valeur exacte du moment quadrupolaire de ^{14}N étant difficile à déterminer expérimentalement avec exactitude (Lin (47) obtient $Q_{^{14}N} = +0.016 \pm 0.007 \times 10^{-24}$ cm^2) un grand nombre de travaux ont été faitspour déterminer la valeur de Q à partir des résultats expérimentaux de e^2qQ et des calculs théoriques du gradient de champ q (9,14, 19, 21, 35). Nous avons utilisé $Q_{^{14}N} = 1.604 \times 10^{-26}$ cm^2, de la référence (21) ce qui correspond aussi à peu près à la moyenne des valeurs trouvées par Mc Lean et Yoshimine (48) pour FCN, ClCN et HCCCN à partir d'une base "Slater étendue".

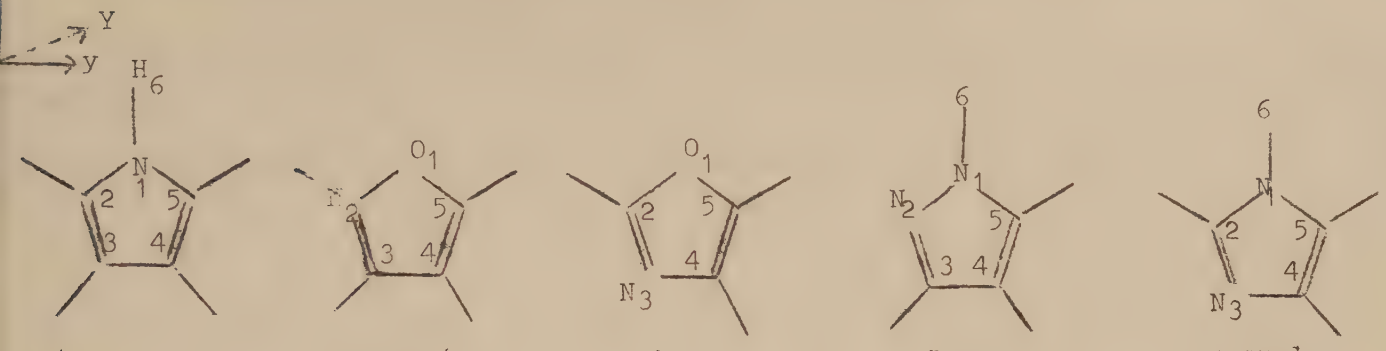
Pour Q_D, nous avons pris la valeur utilisée généralement dans les calculs :

$$Q_D = 0.2796 \times 10^{-26} \text{ cm}^2 \quad (49, 20, 21...).$$

1) Molécules hétérocycliques pentagonales :

Tout d'abord nous avons considéré des molécules hétérocycliques pentagonales [illegible]. Nous avons comparé les résultats obtenus pour l'isoxazole, l'oxazole, l'imidazole et le pyrazole calculés par G. BERTHIER, L. PRAUD et J. SERRE (8) d'une part, et pour le pyrrole calculé par E. CLEMENTI (37) d'autre part. Les 4 premières molécul sont décrites à partir d'orbitales de type 'localisées' tandis que le pyrrole l'es à partir d'orbitales délocalisées. Mais dans tous les cas, les bases utilisées

sont les mêmes (733/211(37)*) ce qui permet la comparaison du résultat final puisque la localisation des OM est effectuée par une transformation unitaire qui ne change pas la valeur globale des observables.**



pyrrole (I) — isoxazole (II) — oxazole (III) — pyrazole (IV-V) — imidazole (VI-VII)

Le Tableau V-1 présente les diverses valeurs obtenues pour les composantes χ_{XX}, χ_{YY}, χ_{ZZ} du couplage quadripolaire suivant les axes principaux du gradient de champ, pour le paramètre d'asymétrie η et pour l'angle de rotation permettant de passer du système d'axes initial aux axes principaux. Dans la totalité du travail nous avons utilisé $Q_N = 1.604 \times 10^{-26}$ cm.

1°) On peut voir que d'une façon générale, l'accord avec les résultats expérimentaux est moins bon pour les atomes tricoordonnés (cas I, IV, VI) que pour les bicoordonnées (cas III, V, VII). Or si nous considérons (Tableau V-2) les contributions nucléaires et électroniques au gradient de champ dans le système d'axes de coordonnées, nous constatons que le mauvais accord se produit lorsque la contribution électronique est très faible pour toutes les composantes du tenseur alors que dans les autres cas, l'une au moins de ces composantes est élevée ($\gtrsim 1$). Une étude plus approfondie des contributions électroniques (par orbitales moléculaires et par couple d'atomes $\S$ 5) montre que ces contributions sont obtenues par sommations de valeurs de signes différents. Il n'est pas surprenant par conséquent que pour un atome situé dans un entourage plus symétrique où le gradient de champ électronique est faible l'erreur due à une différence entre nombres voisins en valeur absolue est plus importante que dans le cas d'un atome situé dans un entourage moins symétrique.

---

* Nous utilisons systématiquement cette notation qui signifie que nous considérons les orbitales atomiques suivantes :

7 s non contractées pour C,N,O qui se contractent en 2 orbitales

3 p non contractées pour C,N,O qui se contractent en 1 orbitale

3 s non contractées pour H qui se contractent en 1 orbitale.

** les coefficients des orbitales moléculaires ont étésfournis G.BERTHIER,L.PRAUD,J.SERRE

Tableau V-1 : Couplage quadripolaire de l'azote dans des hétérocycles pentagonaux dans le système d'axes principaux du gradient de champ XYZ (en MHz). Valeurs calculées et expérimentales.

Molécule		χ_{XX} [a]	χ_{YY} [a]	χ_{ZZ} [a]	η [a]	Θ [b] (axe)	Ref.
pyrrole calc.	I	-5.257	+2.916	+2.341	0.109	0°	
exp. [c]		-2.67	+1.43	+1.24	0.071	-	(41)
isoxazole calc.	II	+0.892	+5.129	-6.021	0.704	57°40'	
exp. [d]		<1	<1	<1	-	-	(39)
oxazole calc.	III	1.576	-4.990	3.414	0.314	51°10'	
exp. [d]		1.58	-3.99	2.41	0.21	-	(39)
pyrazole							
N_1 calc.	IV	-4.928	+3.045	+1.883	0.236	15°04'	
exp. [e,f]		|2.6|	-	-	-	-	(7)
N_2 calc.	V	1.305	5.026	-6.332	0.588	61°11'	
exp. [e]		-	-	|3.995|	0.657	-	(7)
imidazole							
N_1 calc.	VI	-4.315	+1.920	+2.395	0.110	88°35'	
exp. [e,f]		|1.7|	-	-	-	-	(7)
N_3 calc.	VII	+1.451	-5.046	3.595	0.425	50°43'	
exp. [e]		-	|3.271|	-	0.129	-	(7)

a) Le paramètre d'asymétrie η est défini par $\eta = |\chi_{\beta\beta} - \chi_{\alpha\alpha}| / |\chi_{\gamma\gamma}|$ avec $|\chi_{\alpha\alpha}| \leq |\chi_{\beta\beta}| \leq |\chi_{\gamma\gamma}|$ où $\chi_{ii} = e^2 q_{ii} Q/h$ et $q_{ii} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_i^2}\right)$.
Nous avons souligné les valeurs correspondant à $\chi_{\gamma\gamma}$ (nous n'avons pas suivi la convention q_{ZZ}, q_{YY}, q_{XX} pour les composantes du gradient de champ.)

b) angle de rotation (yOY) permettant de passer, par rotation autour de l'axe x perpendiculaire au plan moléculaire, du système d'axes de coordonnées (x,y,z) au système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ (X, Y, Z).

c) en phase gazeuse.

d) valeur pour le système d'axes d'inertie.

e) valeurs obtenues à partir de mesures RQN en phase solide. Les valeurs en phase gazeuse sont probablement supérieures de 0.3 à 0.5 MHz.

f) valeurs obtenues à partir d'une seule fréquence de résonance RQN (9) en supposant que le paramètre d'asymétrie est le même que dans le pyrrole.

Tableau V-2 : Contributions au gradient de champs dans les axes de coordonnées* (u.a.)

			x	y	z	yz
pyrrole	nucl.	I	-0.940	0.358	0.581	0
	elect.		0.455	-0.415	-0.039	0
	totale		-1.395	0.774	0.621	0
isoxazole	nucl.	II	-1.077	0.411	0.666	0.378
	elect.		-1.314	1.162	0.152	-0.959
	totale		0.237	-0.751	0.514	1.337
oxazole	nucl.	III	-0.915	0.427	0.488	-0.049
	élect.		-1.333	0.398	0.936	1.040
	totale		0.418	0.029	-0.447	-1.089
pyrazole N_1	nucl.	IV	-1.098	0.439	0.658	0.080
	élect.		0.209	-0.348	0.138	0.003
	totale		-1.307	0.787	0.520	0.077
N_2	nucl.	V	-0.990	0.315	0.675	0.250
	élect.		-1.336	1.295	0.041	-1.023
	totale		0.346	-0.980	0.633	1.273
imidazole N_1	nucl.	VI	-1.065	0.403	0.662	0.0125
	élect.		0.080	-0.232	0.152	0.016
	totale		-1.145	0.635	0.509	-0.003
N_3	nucl.	VII	-0.909	0.430	0.478	-0.055
	élect.		-1.294	0.396	0.898	1.068
	totale		0.385	0.034	-0.419	-1.123

* Les composantes du couplage quadripolaire s'obtiennent en multipliant les valeurs obtenues par eQ.

2°) dans le cas où la molécule contient deux atomes d'azote, l'un tricoordonné, l'autre bicoordonné (cas IV, V et cas VI, VII Tableau V-1), ils sont bien caractérisés par la valeur numérique de la plus grande composante du couplage quadripolaire, celle de l'atome tricoordonné étant nettement inférieure à celle de l'atome bicoordonné, comme on peut s'y attendre pour les raisons de symétrie exposées au 1°).

3°) Si nous comparons les cas II, III, V et VII (Tableau V-1), nous pouvons voir que les atomes bicoordonnés liés à deux carbones (cas III et VII) donnent des résultats à peu près identiques, inférieurs à ceux des cas II et V, où l'un des atomes lié à l'azote considéré est un atome d'oxygène et d'azote,(plus électronégatif qu'un carbone). La encore nous pouvons considérer que la symétrie de l'environnement électronique est plus élevée dans les cas III et VII que dans les cas II et V et conduit par conséquent à des couplages plus petits.

4°) Dans tous les cas, l'axe γ correspondant à la composante maximum dans les axes principaux du gradient de champ est orienté à peu près suivant l'axe du doublet libre de l'azote :

a) azote tricoordonné (cas I, IV et VI). La composante maximum est suivant l'axe du doublet π perpendiculaire au plan moléculaire. La composante minimum est soit suivant NH (pyrrole symétrique), soit dans la direction Z voisine de NH (cas IV - $\theta = 15°04$).

b) azote bicoordonné. Dans les cas III et VII les angles $\theta = 51°10'$ et $50°43'$ sont très proches des angles formés par les bissectrices de l'angle $C_4N_3C_2$ ($\sim 52°$). Dans les cas II et V où l'un des atomes voisins est plus électronégatif que le carbone, nous avons respectivement 57°40' et 61°11' pour un angle bissecteur de 70° et 71°.
Dans les 4 cas (II, III, V et VII) la composante minimum se trouve suivant l'axe des électrons π .

5°) Pour les cas II à VII surtout où les orbitales moléculaires sont de type "localisées", il est intéressant de considérer la contribution de chaque OM au gradient de champ. Nous avons rajouté le cas du pyrrole (I) dont les deux orbitales contribuant principallement au gradient de champ sont de type π avec forte contribution de l'atome N_1; mais dans ce cas le doublet n'étant pas localisé dans une orbitale particulière, ce résultat est moins significatif. Nous avons indiqué par TE la contribution électronique totale (en unités atomiques). D'après le tableau V-3, nous pouvons voir que les contributions les plus importantes proviennent des doublets libres et des liaisons auxquelles participe l'atome d'azote considéré. Nous pouvons comparer plus précisement ainsi que précédemment les cas II et V, III et VII, IV et VI. Pour les azotes tricoordonnés (IV et VI) nous voyons nettement que, bien que la contribution du doublet π (3.154, -1.569 et -1.585 pour IV) soit extrêmement importante par rapport aux autres orbitales moléculaires, elle est néanmoins presque entièrement annulée par les contributions de celles-ci. En revanche, lorsqu'il s'agit de doublet plan (azote bicoordonné),

Tableau V-3 : Contribution des orbitales moléculaires du gradient de champ dans le système d'axes des coordonnées (u.a.)

Molécule	N° d'OM	Liaison représentée	x	y	z	y z
pyrrole I	16	π	1.507	-0.753	-0.754	0
	17	π	1.758	-0.893	-0.865	0
	TE		0.455	-0.415	-0.398	
isoxazole II	7	$ON(\sigma)$	-0.634	0.748	-0.114	0.854
	10	$N_2C_3(\sigma)$	-0.784	-0.567	1.352	-0.709
	15	doublet plan	-1.094	1.564	-0.471	-1.314
	17	$N_2C_3(\pi)$	1.519	-0.811	-0.707	-0.285
	TE		-1.314	1.162	0.152	-0.958
oxazole III	8	$C_2N_3(\sigma)$	-0.764	-0.651	1.415	-0.539
	11	$C_4N_3(\sigma)$	-0.765	1.545	-0.780	-0.042
	15	doublet plan	-1.061	0.173	0.888	1.557
	16	$N_3C_2(\pi)$	1.765	-0.920	-0.845	-0.022
	TE		-1.334	0.398	0.936	1.040
pyrazole IV (N_1)	6	$N_1H(\sigma)$	-0.818	0.828	1.647	-0.096
	8	$N_1C_5(\sigma)$	-0.779	0.985	-0.206	-1.030
	9	$N_1N_2(\sigma)$	-0.737	0.754	-0.017	1.053
	17	doublet	3.154	-1.569	-1.585	0.001
	TE		0.210	-0.348	0.138	0.003
pyrazole V (N_2)	9	$N_1N_2(\sigma)$	-0.653	0.700	-0.047	0.914
	12	$N_2C_3(\sigma)$	-0.780	-0.545	1.325	-0.726
	15	doublet plan	-1.117	1.790	-0.615	-1.308
	16	$N_2C_3(\pi)$	1.492	-0.798	-0.694	-0.028
	TE		-1.336	1.295	0.042	-1.023
Imidazole VI (N_1)	9	$N_1H(\sigma)$	-0.848	-0.860	1.708	-0.012
	10	$N_1C_2(\sigma)$	-0.789	0.928	-0.139	1.080
	13	$N_1C_5(\sigma)$	-0.791	0.960	-0.169	-1.065
	17	doublet (π)	3.083	-1.534	-1.549	0.003
	TE		0.080	-0.232	0.152	0.016
Imidazole VII (N_3)	6	doublet plan	-1.071	0.180	0.890	1.574
	8	$C_2N_3(\sigma)$	-0.758	-0.647	1.405	-0.534
	15	$N_3C_4(\sigma)$	-0.764	1.546	-0.781	-0.035
	16	$C_2N_3(\pi)$	1.783	-0.926	-0.856	-0.022

la contribution individuelle de l'orbitale moléculaire décrivant ce doublet est moins prépondérante en valeur absolue. Mais les contributions des liaisons dans lesquelles entre l'atome d'azote s'annulent plus ou moins les unes les autres si bien que la contribution électronique totale est relativement proche de la contribution individuelle du doublet. De plus, on note que le terme croisé yz, responsable de la rotation d'axes quand on cherche les axes principaux du gradient de champ, est essentiellement dû au doublet. Dans les cas III et V la contribution nucléaire au terme croisé yz est presque nulle (Tableau V-2 : -0,049 et -0,055) et l'axe γ est dirigé assez exactement suivant la bissectrice de l'angle formé par les liaisons NC. Pour l'isozaxole (II) et l'atome N_2 du pyrazole (V) cette contribution est plus importante (0.378 et 0.250). L'angle est d'autant plus éloigné de l'angle bissecteur que cette contribution nucléaire est plus forte.

6°) Nous avons également considéré la contribution par couple d'atomes, afin de déterminer l'importance des contributions monocentriques, bicentriques et tricentriques au gradient de champ électronique total.

Nous avons noté :

$$ii = \sum_k \sum_{r_i s_i} C_{r_i} C_{s_i} \langle \chi_{r_i} | O_{P_A} | \chi_{s_i} \rangle$$

$$ij = 2 \sum_k \sum_{r_i s_i} C_{r_i} C_{s_j} \langle \chi_{r_i} | O_{P_A} | \chi_{s_j} \rangle$$

où r_i et s_j correspondent aux orbitales atomiques centrées respectivement sur les atomes i et j.

La sommation sur k est faite sur toutes les orbitales moléculaires occupées. Le Tableau V-4 rassemble les divers résultats obtenus.

Nous avons vu que l'analyse des diverses contributions dans les axes des coordonnée fournit des informations sur les termes responsables de la rotation. En outre, les systèmes d'axes (de coordonnées et de gradient de champs) étant peu différents d'une molécule à l'autre pour les atomes d'azote présentant des analogies, il peut être intéressant de comparer les contributions obtenues dans les axes des coordonnées.

Nous voyons que, pour les azotes bicoordonnés, le terme en yz (dû aux seules orbitales contractées py et pz) monocentriques est très proche du terme dû à l'orbitale moléculaire représentant le doublet plan, ce terme étant là encore important par rapport aux autres couples d'atomes. En ce qui concerne les composantes sur x, y et z, la prépondérance des contributions monocentriques est generalement moins nette. Là aussi, nous devons rapprocher les cas II et V , III et VII. Dans les cas III et VII où les atomes d'azote N_3 sont liés à des

Tableau V-4 : Contribution des termes monocentriques bicentriques et tricentriques du gradient de champ (u.a.) dans le système d'axe de coordonnées.

Molécule		x	y	z	yz
Pyrrole I at N_1	11	1,394	-0,858	-0,535	0
	21=51	-0,105	0,133	-0,028	0
	22=55	-0,204	0,179	0,025	0
	61	-0,125	-0,125	0,249	0
	TE	0,455	-0,415	-0,398	0
Isoxazole II at N_2	22	-0,315	0,847	-0,532	-1,427
	21	-0,131	0,172	-0,042	0,239
	11	-0,419	0,358	0,061	0,615
	32	-0,066	-0,185	0,251	-0,136
	33	-0,232	-0,196	0,428	-0,158
	TE	-1,314	1,162	0,152	-0,959
Oxazole III at N_3	33	-0.492	-0.009	0.501	1.178
	32	-0.081	-0.197	0.278	-0.114
	22	-0.239	-0.211	0.450	-0.155
	43	-0.113	0.308	-0.195	-0.009
	44	-0.231	0.462	-0.231	0.021
	TE	-1.333	0.348	0.936	1.040
Pyrazole IV at N_1	11	1.2693	-0.886	-0.383	-0.074
	21	-0.1158	0.119	-0.003	0.236
	22	-0.3068	0.289	0.018	0.427
	51	-0.1096	0.144	-0.035	-0.225
	55	-0.2275	0.199	0.028	-0.331
	61	-0.1253	-0.125	0.251	-0.013
	TE	0.210	-0.348	0.138	0.003
Pyrazole V at N_2	22	-0.426	1.074	-0.648	-1.372
	21	-0.126	0.149	-0.022	0.246
	11	-0.310	0.280	-0.300	0.462
	32	-0.066	-0.186	0.252	-0.129
	33	-0.230	-0.195	0.425	-0.158
	TE	-1.336	1.295	0.041	-1.023
Imidazole VI at N_1	11	1.083	-0.709	-0.374	0.004
	21	-0.104	0.131	-0.026	0.229
	22	-0.227	0.195	0.032	0.333
	51	-0.108	0.148	-0.039	-0.225
	55	-0.226	0.196	0.030	-0.330
	61	-0.131	-0.131	0.263	-0.001
	TE	0.080	-0.232	0.152	0.016
Imidazole VII at N_3	33	-0.457	-0.016	0.472	1.220
	32	-0.080	-0.199	0.285	-0.119
	22	-0.240	-0.211	0.451	-0.157
	43	-0.109	0.310	-0.201	-0.006
	44	-0.231	0.463	-0.233	0.021
	TE	-1.294	0.396	0.898	1.068

atomes de carbone la similitude est très forte.

Si l'on compare les cas II et V, les contributions dues aux atomes de carbone sont à peu près identiques (32,33) alors que la différence due aux atomes N ou O liés à N_2 est plus sensible (termes21 et 11).

Pour les azotes tricoordonnés (I, IV, VI), la contribution des termes monocentriques est importante pour les composantes x, y, z, mais elle est contrebalancée par la somme de toutes les autres contributions.

7°) Cas de l'isoxazole et oxazole : axes d'inertie.

Pour l'isoxazole (II) et l'oxazole (III), les valeurs expérimentales données correspondent aux axes d'inertie de la molécule. Il y a un excellent accord entre les valeurs calculées et expérimentales pour les composantes suivant l'axe $\overline{II}$ (qui appartient à la fois au système d'axes d'inertie et au système d'axes principaux de gradient de champ). En ce qui concerne l'oxazole (III), les valeurs des composantes du gradient de champ dans le plan moléculaire sont suffisamment proches des valeurs expérimentales dans les axes d'inertie (Tableau V-1) pour qu'on puisse penser que les axes d'inertie de l'oxazole sont assez voisins des axes principaux du tenseur de gradient de champ. Il est loin d'en être de même pour l'isoxazole (II). C'est pourquoi nous avons calculé les composantes de couplage quadripolaire dans différents systèmes d'axes x, y', z' en faisant une rotation d'angle (yoy') autour de l'axe x. Le Tableau (V-5) présente les divers résultats obtenus.

Tableau V-5 ISOXAZOLE - Rotations dans le plan (y,z).
Composantes du couplage quadripolaire - e^2qQ (MHz).

Rotation	x	y'	z'	y z
0°	0.892	-2.831	1.939	5.039
15°	0.892	0.008	-0.900	5.557
30°	0.892	2.726	-3.617	4.585
57°40'	0.892	5.129	-6.021	0
exp.	<1	<1	<1	

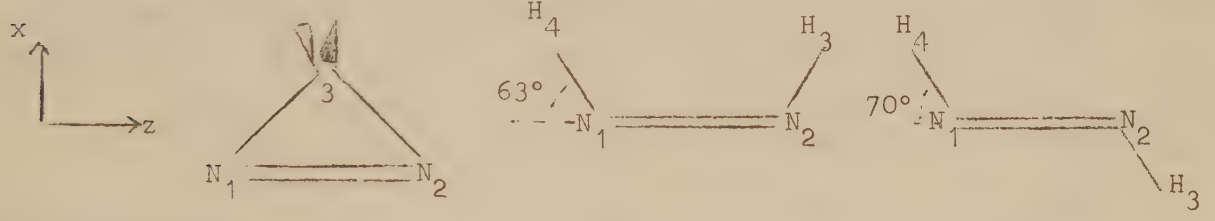
Nous pouvons voir que les composantes suivant y' et z' changent de signe entre 0 et 15°. Il est vraisemblable que les axes d'inertie se trouvent entre ces deux limites. La mesure du couplage quadripolaire dans les axes d'inertie peut ainsi éventuellement nous fournir une indication sur l'orientation de ce dernier système d'axes.

2) Etude de la liaison N=N : diazirine et diimide :

Dans les exemples précédents, nous avons vu que les atomes d'azote bicoordonnés ayant leur doublet libre dans le plan moléculaire possèdent tous leur composante de gradient de champ maximum dans la direction du doublet. La composante la plus faible est une composante suivant l'axe π, ceci étant du à une compensation entre les contributions nucléaire et électronique suivant l'axe x. Dans tous les cas, la composante électronique totale suivant x est à peu près la même, que l'atome quadripolaire soit lié à des atomes de carbone, d'oxygène ou à un azote tricoordonné. Les propriétés calculées étant en moins bon accord avec les résultats expérimentaux dans le cas de la diazirine que dans celui de la plupart des autres corps étudiés (chapitre V A, Etude des petits cycles), il nous a paru intéressant de calculer le couplage quadripolaire dans cette molécule. Afin de déterminer ce qui pouvait être dû à l'existence d'une liaison N=N et ce qui peut être considéré comme propriété intrinsèque de la diazirine, nous l'avons comparé aux deux formes cis et trans. de la diimide.

Tous ces calculs ont été faits en base (954/422)*. Pour la diazirine, nous avons utilisé les fonctions d'onde obtenues au chapitre V A. La diimide avait été calculée par B. MUNSCH (40).

Le Tableau V 6 rassemble les divers résultats obtenus pour les axes suivants :



a) on constate que, alors que les deux formes de la diimide ont une composante maximum dans la direction du doublet, la composante maximum dans la diazirine est orientée suivant l'axe π. Ce comportement semble donc dû à la structure particulière de la diazirine et non à l'existence d'une liaison N=N. En fait, ces composantes (2.938 et -2.626) sont très proches l'une de l'autre en valeur absolue. Or d'après le tableau V 6b, nous voyons que la contribution électronique totale suivant l'axe x est très faible (0.059). Cette valeur est obtenue (V 6 c et V 6d) par addition de termes de signe contraire et comme dans le cas des azotes tricoordonnés des hétérocycles pentagonaux l'erreur sur la somme finale peut être assez importante. Ceci peut également expliquer que l'angle 23°28' est un peu éloigné de la valeur de l'angle bissecteur ($\sim$ 30°).

---

* Les exposants et les coefficients des orbitales atomiques de cette base sont donnés dans la référence (38).

Tableau V 6. Diazirine et Diimide.

a) constante de couplage quadripolaire (axes principaux du gradient de champ en MHz).

Molécule		χ_{XX}	$\chi_{YY(\pi)}$	χ_{ZZ}	η%	θ ($\widehat{zOZ}$ dans plan zOx)	Réf.
diazirine VIII	calc.	-0.312	2.938	-2.626	0.788	23°28'	
	exp.	<1	$\chi_{YY}-\chi_{ZZ}=6.2\pm0.3$MHz				(42)
diimide cis IX	calc.	-1.574	4.146	-5.720		63°	
	exp.						
diimide trans X	calc.	1.392	4.311	-5.703		59°16'	
	exp.						

b) contribution électronique et nucléaire au gradient de champ dans les axes de coordonnées (u.a.)

		x	y	z	xz
diazirine VIII	nucl.	-0.121	-0.846	0.967	0.328
	élect.	0.059	-1.626	1.566	0.553
	totale	-0.180	0.779	-0.599	-0.224
diimide cis IX	nucl.	-0.368	-0.720	1.089	-0.146
	élect.	0.750	-1.820	1.069	+0.637
	totale	-1.118	1.100	0.019	-0.783
diimide trans X	nucl.	-0.328	-0.723	1.051	+0.168
	élect.	0.694	-1.867	1.173	-0.658
	totale	-1.021	1.144	-0.122	+0.827

c) contribution des orbitales moléculaires individuelles au gradient de champ (axes des coordonnées) (u.a.)

	Orb. Mol.	x	y	z	xz
diazirine VIII	5	1.088	-0.617	-0.471	0.256
	6	-1.111	-1.132	2.243	-0.226
	7 π	-0.288	0.588	-0.300	0.038
	8 π	-0.706	1.320	-0.614	0.004
	11	1.094	-0.682	-0.412	0.597

voir Suite page suivante

Suite

		x	y	z	xz
diimide cis IX	5	0.433	-0.964	0.531	-1.366
	6	0.163	-1.105	0.941	+1.345
	7	1.519	-0.877	-0.641	+0.583
	8 π	-1.008	1.853	-0.845	0
diimide trans X	5	-0.583	-1.043	1.626	+0.999
	6	1.253	-0.795	-0.459	-0.653
	7	1.154	-1.053	-0.100	-1.359
	8 π	-1.002	1.841	-0.839	0

d) contribution des couples d'atomes au gradient de champ (u.a.)
(axes des coordonnées)

	couples d'At.	x	y	z	xz
diazirine VIII at 1	11	0.179	-0.799	0.620	0.402
	21	-0.305	-0.079	0.384	-0.114
	22	-0.424	-0.432	0.856	-0.007
	31	0.263	-0.092	-0.171	0.002
	33	0.294	-0.190	-0.104	0.207
diimide cis IX at 1	11	1.132	-1.090	-0.042	+0.849
	21	-0.310	-0.079	0.389	+0.072
	22	-0.397	-0.414	0.811	-0.034
	41	0.281	-0.182	-0.099	-0.199
diimide trans X at 1	11	1.039	-1.141	0.102	-0.884
	21	-0.314	-0.075	0.390	+0.017
	22	-0.397	-0.413	0.810	-0.027
	41	0.319	-0.182	-0.137	+0.154

Néanmoins, même en tenant compte de l'imprécision de la fonction d'onde, la contribution électronique suivant π et la contribution électronique due au doublet sont du même ordre de grandeur alors que la différence est assez sensible pour les diimides. Il est vraisemblable que la formation des liaisons C-N qui constituent le petit cycle, à partir des orbitales p_y et p_z de l'azote diminue la densité électronique du doublet libre.

b) D'après le tableau V-6 d), nous constatons que les termes croisés dûs essentiellement aux contributions monocentriques pour les diimides (et un peu aux liaisons NH), provient en bonne part des termes (21) et (33) dans la diazirine. Là encore l'importance du doublet libre sur l'azote a beaucoup diminué. En outre, la contribution électronique totale (0.553) est proche de la contribution nucléaire (0.328) ce qui est une autre source d'erreur.

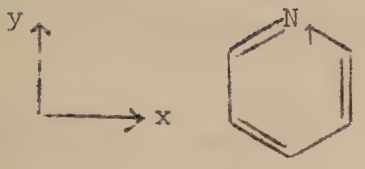
c) Si nous regardons le Tableau V-6 a), nous remarquons que les 3 composantes pour la diazirine sont inférieures en valeur absolue à celles des diimides. D'après le tableau V-6 d) nous voyons que pour la composante $\Pi(y)$, les termes (21) et (22) ne varient pratiquement pas d'un composé à l'autre. Les termes (31) et (33) dus au carbone C sont évidemment un peu différents des termes (41) des diimides. Le terme monocentrique accuse une variation non négligeable (-0.799 à -1.090 et -1.141). Nous avons recherché à quoi est dûe cette variation en calculant la contribution par type d'orbitales atomiques.

La contribution suivant l'axe Π, des orbitales $2p_{\Pi}$ centrées sur N_1 est respectivement de 1.837, 1.752 et 1.739 pour la diazirine, la diimide cis et la diimide trans. La contribution des orbitales $2p_x$ et $2p_z$ centrées sur N_1 est respectivement, suivant l'axe Π, de -2.636, -2.842 et -2.880. La différence est donc due plutôt aux changements intervenus dans les orbitales $2p_x$ et $2p_z$ pour la formation de la liaison CN qu'aux orbitales $2p_{\Pi}$.

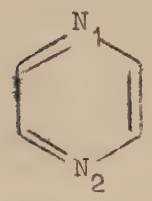
Il serait intéressant de voir si, dans un cycle non tendu (6 atomes) le doublet plan de l'azote d'une liaison N=N est moins perturbé que dans un cycle à 3 atomes. Nous n'avions malheureusement pas de fonctions d'onde moléculaires disponibles pour faire ce calcul. En outre, l'interprétation des contributions en fonctions d'orbitales localisées montrerait sans doute nettement l'évolution du doublet lorsque l'on passe de la diimide à la diazirine.

3) Azote biccordonné dans des cycles à 6 atomes : pyridine et pyrazine. Comparaison avec la méthylène-imine.

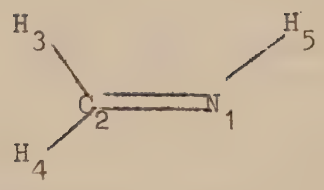
Nous avons utilisé les fonctions d'onde calculées par CLEMENTI (43-44) pour la pyridine et la pyrazine. Nous avons donc des azotes formant des liaisons $C\text{-}N\!=\!^{C}$ à l'intérieur de cycles non tendus. C'est pourquoi nous l'avons comparé à la méthylène imine CH_2=NH que nous avons calculé dans la même base (733/211). Le tableau V-7 présente les divers résultats obtenus.



pyridine **XI**



pyrazine XII



méthylène imine XIII

1°) les trois molécules ont le même type de comportement, aussi bien du point de vue qualitatif que quantitatif. La composante maximum correspond à la direction du doublet (Tableau VIIa).

2°) dans les cas où le doublet plan de l'azote quadripolaire est assez bien représenté par une orbitale moléculaire individuelle (XI et XIII), la contribution de cette orbitale est très élevée généralement mais la contribution des autres orbitales est également importante (Tableau V-7 c).

3°) le tableau V-7 d) fait nettement ressortir l'importance du couple (1,1) pour la composante y de XI et XII (composante dans la direction du doublet) et pour la composante y et xy dans le cas de XIII.

4) Influence des bases utilisées sur les constantes de couplage calculées.

La plupart des résultats présentés dans les pages précédentes ont été obtenus en base (733/211) (à l'exception de la diazirine et de la diimide). Malheureusement cette base fournit sans doute des fonctions d'onde assez éloignées de la limite Hartree-Fock et nous pouvons observer que les résultats numériques sont systématiquement plus élevés que les valeurs expérimentales. Etant donné le côté systématique de ce comportement et les analogies indiscutables que l'on retrouve entre les molécules semblables, il est vraisemblable que les résultats qualitatifs sont dans l'ensemble convenables mais que des meilleures fonctions d'onde seraient nécessaires pour obtenir des résultats quantitatifs réellement significatifs. C'est pourquoi nous avons fait quelques comparaisons de bases sur de petites molécules : la méthylène imine, l'éthylène imine et la diazirine.

1°) En ce qui concerne les propriétés énergétiques, nous voyons alors que, que les différences sont très peu sensibles pour CH_2NH, elles sont plus marquées pour C_2H_5NH (les énergies en valeur absolue décroissent quand on passe de la base (1) à la base (3). Tableau V-8 et V-11).

2°) En revanche, les variations du couplage quadripolaire sont assez fortes : les valeurs fournies par la base (1) (733/211) sont plus élevées que dans les autres cas (Tableau V-9 a) et V-14a). La différence entre les résultats des bases (2) et (3), assez marquée pour la méthylène imine (Tableau V-9a), la diazirine (Tableau V-10a) et l'éthylène imine (Tableau V-14a) quand on considère l'atome

Tableau V-7 : Pyridine, Pyrazine, méthylène imine.

a) Couplage Quadripolaire (axes principaux du gradient de champ - MHz)

		χ_{XX}	χ_{YY}	$\chi_{ZZ}(\pi)$	η	$\theta(\widehat{xOX}$ dans plan xOy)	Ref.
pyridine XI	calc.	3.523	-6.315	2.793	0.115	0°	
	exp.	3.45	-4.88	1.43	0.405		(45)
pyrazine XII	calc.	3.479	-6.636	3.157	0.048	0°	
	exp.[a]		|4.857|		0.536		
méthylène imine XIII	calc.	3.222	5.964	2.742	0.080	32°32'	
	exp.[b]	(19)	(-5.1)	(3.2)			(46)

a) voir note e) du Tableau V-1

b) ces valeurs correspondent à $CH_2=N(CH_3)$ dans les axes d'inertie et non $CH_2=NH$, mais nous supposons qu'elles sont proches du résultat cherché

b) Contribution électronique et nucléaire au gradient de champ (axes de coordonnées) (u.a.)

		x	y	z	xy
pyridine XI	nucl.	0.844	0.083	-0.928	0
	élect.	-0.090	1.759	-1.669	0
	tot.	0.934	-1.676	0.741	0
pyrazine XII	nucl.	0.880	0.065	-0.945	
	élect.	-0.042	1.825	-1.783	
	tot.	0.923	-1.760	0.838	
méthylène imine XIII	nucl.	0.775	-0.189	-0.586	0.160
	élect.	0.625	0.688	-1.313	-0.945
	tot.	0.150	-0.877	0.728	1.105

c) Contribution des orbitales moléculaires individuelles au gradient de champ (axes des coordonnées) (u.a.)

			x	y	z	xy
pyridine XI	11	doublet plan	-1.322	2.653	-1.331	0
	20	π	-0.539	-0.543	1.082	0
pyrazine XII	10	combinaison des doublets	-0.823	1.655	-0.829	0
	11		-0.698	1.411	-0.714	0
	20	π	-0.576	-0.587	1.163	0
méthylène imine XIII	5		-0.025	0.563	-0.538	0.666
	6		1.123	-0.537	-0.586	-0.076
	7	surtout doubl.	-0.372	1.715	-1.343	-1.708
	8	π	-0.789	-0.911	1.700	0

d) Contribution des couples d'atomes au gradient de champ (axes de coordonnées) - uA

		Couples d'atomes	x	y	z	xz
yridine at 1	XI	11	-0.953	1.788	-0.835	0
		21	0.147	-0,057	-0.090	0.239
		22	0.276	-0.043	-0.233	0,309
		31	0.148	-0.057	-0.090	-0.239
		33	0.276	-0.043	-0.233	-0.309
yrazine at 1	XII	11	0,969	1.896	-0.927	0
		21	0.164	-0.096	-0.068	0.202
		22	0.303	-0,057	-0.025	0.325
		31	0.164	-0,096	-0.068	-0.202
		33	0,303	-0,057	-0.247	-0.325
éthylène imine 1	XIII	11	-0,144	0,964	-0.820	-1.146
		21	0,297	-0.255	-0.042	-0,001
		22	0,511	-0.255	-0.255	-0.005
		51	-0.075	-0.218	-0.143	0.160

TABLEAU V 8 : CH_2NH - ENERGIES ET POTENTIELS D'IONISATION

	(1) 733/211	(2) 954/422(32) Réf. (40)	(3) 954/422(41)	(4) 1065/533 Réf. (40)
T	93.8553	-	93.7230	-
Vnn	32.5608	32.5608	32.5608	32.5608
Vne	-284.6720	-	-284.5443	-
Vee	64.2816	64.2612	64.2734	63.0266
Vne+T	-190.8167	-190.8100	-190.8213	-189.1683
E Totale	-93.9748	-93.9880	-93.9872	-93.5809
(uA) 1a'	-15.5824	-15.5858	-15.5902	-15.6511
2a'	-11.3031	-11.3087	-11.3081	-11.4461
3a'	-1.2191	-1.2194	-1.2135	-1.2526
4a'	-0.8565	-0.8579	-0.8560	-0.8778
5a'	-0.6839	-0.6884	-0.6873	-0.7135
6a'	-0.6113	-0.6144	-0.6146	-0.6483
7a'	-0.4450	-0.4437	-0.4427	-0.5058
8a'	-0.4253	-0.4256	-0.4249	-0.4623

d'azote quadripolaire l'est peu au contraire pour les Deutérium imine et méthylène de l'éthylène imine (Tableau V-12a et V-13a). En effet, ces différences étant dues surtout aux orbitales p, sont évidemment plus importantes lorsque celles-ci sont centrées sur l'atome quadripolaire lui-même (ce qui est le cas pour N et non pour D). Ceci confirme les résultats généralement élevés trouvés dans les paragraphes précédents. En outre, pour CH_2NH, on observe que le couplage quadripolaire le long de l'axe Π est fortement altéré dans la base (1) jusqu'à devenir inférieur aux couplages le long des deux autres axes. C'est le seul changement qualitatif observé sur les divers exemples considérés, mais des phénomènes du même type ont pu, bien entendu, intervenir dans les hétérocycles à 5 et 6 atomes. C'est pourquoi il est nécessaire de discuter toutes les contributions.

3) Si l'on compare les contributions nucléaires et électroniques on constate que pour CH_2NH, la contribution suivant x est obtenue par différence de 2 nombres proches (Tableau V-9b). Ceci peut entraîner une erreur notable sur les contributions dans le plan xOy. Le même phénomène intervient pour l'axe y de l'éthylène imine (Tableau V-14b). Il se produit d'ailleurs de façon assez générale mais ces deux cas sont les plus nets.

4) La comparaison des contributions par orbitales moléculaires et couples d'atomes montre clairement que les différences sont dues principalement aux orbitales atomiques p et plus spécialement aux monocentriques (ce qui explique que les Tableaux V-12 et V-13 ne présentent que de faibles variations. Il est intéressant de noter que la seule modification de la contraction (3.2 et 4.1) entraîne des changements relativement importants dans les valeurs des couplages (base (2) et (3)). Il semble que l'introduction d'une orbitale s supplémentaire (base (3) de la diazirine et éthylène imine) change à peine les résultats. Les parties e) des Tableaux V-9-10 et 14 décomposent pour les intégrales monocentriques, les contributions dues respectivement aux orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ centrées sur l'atome quadripolaire. Là encore, des différences faibles (bases (2) et (3)) qui s'ajoutent entraînent des variations sensibles du résultat final.

5) Les angles obtenus pour la méthylène imine sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux: suivant la direction du doublet pour l'azote N quadripolaire, et à peu près suivant la liaison NH pour l'hydrogène imine (65°25', l'angle avec la liaison étant de 67° (40).)L'orientation du système d'axes principaux calculée pour N et D (sur N) dans l'éthylène imine est en très bon accord avec les résultats expérimentaux

En conclusion on peut dire que la base 733/211 semble fournir systématiquement des valeurs de couplage quadripolaire trop élevées. En outre, il y a lieu d'être prudent vis à vis des résultats qualitatifs obtenus.

En revanche les bases plus étendues conduisent à des résultats qui, bien qu'un peu différents restent néanmoins du même ordre de grandeur. Dans tous les cas, l'erreur sur l'orientation des axes principaux est beaucoup plus faible que l'erreur sur les valeurs des constantes de couplage.

TABLEAU V9) - METHYLENE IMINE CH_2NH *

a) couplage quadripolaire (axes du gradient de champ - MHZ).

	χ_{XX}	χ_{YY}	$\chi_{ZZ(\pi)}$	η	θ	pris dans réf.
733-211	3.222	-5.964	2.742	0.080	32°32'	
954-422(3,2)	1.326	-4.983	3.656	0.468	34°40'	
954-422(4,1)	1.368	-4.534	3.166	0.397	33°18'	
1065-533	1.243	-4.876	3.634	0.490	35°06'	
exp(CH_2=NCH_3)	(1.9)	(-5.1)	(3.2)			(46)

b) contribution nuléaire et électronique au gradient de champ (uA) - axes des coordonnées

	x	y	z(π)	x y
contribution nucléaire	0.775	-0.189	-0.586	0.160
contribution électronique				
733-211	0.625	0.588	-1.313	-0.945
954-422(3,2)	0.965	0.591	-1.556	-0.623
954-422(4,1)	0.884	0.541	-1.426	-0.559
1065-533	0.982	0.567	-1.550	-0.604
contribution totale				
733-211	0.150	-0.877	0.728	1.105
954-422(3,2)	-0.189	-0.781	0.970	0.783
954-422(4,1)	-0.109	-0.731	0.840	0.719
1065-533	-0.207	-0.757	0.964	0.764

c) Contribution des orbitales moléculaires individuelles au gradien de champ, axes des coordonnées - uA

OM	base	x	y	z	xy
5	733-211	-0.025	0.563	-0.538	0.666
	954-422(3,2)	0.071	0.655	-0.726	0.963
	954-422(4,1)	0.142	0.601	-0.743	1.006
	1065-533	0.148	0.618	-0.766	1.037
6	733-211	1.123	-0.537	-0.586	-0.076
	954-422(3,2)	1.392	-0.671	-0.721	0.016
	954-422(4,1)	1.296	-0.624	-0.673	-0.032
	1065-533	1.371	-0.660	-0.711	-0.040
7	733-211	-0.372	1.176	-1.343	-1.708
	954-422(3,2)	-0.351	1.786	-1.435	-1.847
	954-422(4,1)	-0.372	1.771	-1.399	-1.784
	1065-533	-0.370	1.823	-1.453	-1.860
8	733-211	-0.789	-0.912	1.700	0
	954-422(3,2)	-0,935	-1,045	1.980	0

d) Contribution des couples d'atomes au gradient de champ - axes de coordonnées - uA

base et couples d'atomes	x	y	z	xy
11				
733-211	-0.144	0.964	-0.820	-1.146
954-422(3,2)	0.190	0.776	-0.967	-0.842
954-422(4,1)	0.032	0.733	-0.765	-0.828
1065-533	0.163	0.771	-0.935	-0.818
21				
733-211	0.297	-0.255	-0.042	-0.001
954-422(3,2)	0.317	-0.253	-0.064	-0.032
954-422(4,1)	0.383	-0.264	-0.119	-0.000
1065-533	0.353	-0.260	-0.093	-0.020
22				
733-211	0.511	-0.255	-0.255	-0.006
954-422(3,2)	0.515	-0.257	-0.259	-0.004
954-422(4,1)	0.555	-0.277	-0.278	-0.004
1065-533	0.529	-0.264	-0.265	-0.007
51				
733-211	-0.075	0.218	-0.143	0.157
954-422(3,2)	-0.109	0.294	-0.185	0.192
954-422(4,1)	-0.114	0.306	-0.192	0.198
1065-533	-0.109	0.287	-0.177	0.178

e) Contribution dar type d'orbitales atomiques au gradient de champ axes de coordonnées - uA

base	x	y	z
$x_N x_N$			
733-211	2.037	-1.019	-1.019
954-422(3,2)	2.636	-1.318	-1.318
954-422(4,1)	2.473	-1.236	-1.236
1065-533	2.668	-1.334	-1.334
$y_N y_N$			
733-211	-1.388	2.776	-1.388
954-422(3,2)	-1.513	3.027	-1.513
954-422(4,1)	-1.468	2.937	-1.468
1065-533	-1.536	3.073	-1.536
$z_N z_N$			
733-211	-0.793	-0.793	1.587
954-422(3,2)	-0.932	-0.932	1.864
954-422(4,1)	-0.968	-0.968	1.936
1065-533	-0.968	-0.968	1.936

* : les coefficients des orbitales moléculaires dans les bases 954/422(3,

TABLEAU V. 10 : DIAZIRINE - BASE 954/422 (p contracté en 3,2) et 1054/422 p contracté en 4,1)

a) couplage quadripolaire (axes du gradient de champ) MHZ

	χ_{XX}	$\chi_{YY}(\pi)$	χ_{ZZ}	η	θ(zOZ dans plan xoz)	réf.
(3,2)	-0.312	2.938	-2.626	0.787	23°38'	
(4,1)	-0.400	2.699	-2.298	0.702	29°40'	
exp.	<1	$\lvert\chi_{YY}+\chi_{ZZ}\rvert$=6.2				21a

b) contribution électronique et nucléaire au gradient de champ (uA) axes des coordonnées.*

	x	y	z	xz
contribution nucléaire	-0.121	-0.846	0.967	0.328
contribution électronique				
(3,2)	0.059	-1.626	1.566	0.553
(4,1)	0.109	-1.562	1.453	0.545
contribution totale				
(3,2)	-0.180	0.779	-0.599	-0.224
(4,1)	-0.229	0.716	-0.486	-0.217

c) contribution des orbitales moléculaires au gradient de champ- axes des coordonnées - uA.*

OM		base	x	y	z	xz
-5	σ	(3,2)	1.088	-0.617	-0.471	0.256
5		(4,1)	1.102	-0.624	-0.478	0.243
6	π	(3,2)	-1.111	-1.132	2.243	-0.226
6		(4,1)	-1.090	-1.110	2.200	-0.228
7	π	(3,2)	-0.288	0.588	-0.300	0.038
10		(4,1)	-0.288	0.588	-0.300	0.039
8	π	(3,2)	-0.706	1.320	-0.614	0.004
11		(4,1)	-0.741	1.388	-0.647	0.003
11	σ	(3,2)	1.094	-0.682	-0.412	0.597
9		(4,1)	1.109	-0.690	-0.419	0.603

d) contribution par couples d'atomes au gradient de champ - axes des coordonnées - uA. *

N_1		x	y	z	xz
couple	base				
11	(3,2)	0.179	-0.799	0.620	0.402
	(4,1)	0.221	-0.691	0.470	0.385
21	(3,2)	-0.305	-0.079	0.384	-0.114
	(4,1)	-0.346	-0.093	0.439	-0.149
22	(3,2)	-0.424	-0.432	0.856	-0.007
	(4,1)	-0.422	-0.428	0.850	-0.002
31	(3,2)	0.263	-0.092	-0.171	0.002
	(4,1)	0.318	-0.119	-0.199	0.027
33	(3,2)	0.294	-0.190	-0.104	0.208
	(4,1)	0.310	-0.203	-0.107	0.223

e) contribution des orbitales atomiques monocentriques au gradient de champ - axes de coordonnées - uA *

		x	y	z	xz
$x_{N_1} x_{N_1}$	(3,2)	2.489	-1.245	-1.245	
	(4,1)	2.513	-1.256	-1.256	
$x_{N_1} y_{N_1}$	(3,2)	-0.918	1.337	-0.918	
	(4,1)	-0.952	1.905	-0.952	
$z_{N_1} z_{N_1}$	(3,2)	-1.392	-1.392	2.783	
	(4,1)	-1.339	-1.339	2.679	
$x_{N_1} z_{N_1}$	(3,2)	0	0	0	0.402
	(4,1)				0.385

* : les coefficients des orbitales moléculaires pour la base 1054/422 (4,1) nous ont été communiqués par H. BASCH, ainsi que les contributions électroniques totale, par orbitales moléculaires, et nucléaires dans les axes des coordonnées.

Tableau V 11 Ethylène imine NC_2H_5

Energies et potentielsd'ionisation (1) Base 733-211
(2) Base 954-422 (3.2)
(3) Base1054-422 (4.1)

	(1) 733-211	(2) 954-422 (3.2) réf.(50)	(3) 1054-422 (4.1) réf.(21
T	-	132.9297	-
Vnn	75.9923	75.9923	-
Vne	-	- 461.9434	-
Vee	117.8840	120.0728	-
Vne + T	-326.2673	- 329.0138	-
E_{TOT}	-132.3909	- 132.9487	-132.9726
1 1a	- 15.6302	- 15.5700	- 15.5539
2 2a	- 11.4347	- 11.2836	- 11.2660
3 1b	- 11.4341	- 11.2829	- 11.2653
4 3a	- 1.3403	- 1.2808	- 1.2732
5 4a	- 0.9041	- 0.9099	- 0.9041
6 2b	- 0.8918	- 0.8520	- 0.8477
7 5a	- 0.7540	- 0.7073	- 0.7073
8 6a	- 0.6903	- 0.6404	- 0.6390
9 3b	- 0.5889	- 0.5441	- 0.5385
10 7a	- 0.5578	- 0.4985	- 0.4926
11 4b	- 0.5342	- 0.4716	- 0.4667
12 8a	- 0.4488	- 0.3929	- 0.3861
μ_D	-	2.31 (exp. 1.89)	2.40
Charges nettes			
$H_{(C)}$ trans	-	0.235	0.200
cis	-	0.212	0.180
$H_{(N)}$	-	0.291	0.271
C	-	- 0.286	- 0.278
N	-	- 0.623	- 0.472

Tableau V 12 NC_2H_5 Couplage quadripolaire et gradient de champ D imine

a) couplage quadripolaire (axes du gradient de champ) -MH_Z

	χ_{XX}	χ_{YY}	χ_{ZZ}	η	θ (xoX plan xoz)
(2)	0.332	- 0.167	- 0.165	0.004	65° 52'
(3)	0.320	- 0.158	- 0.162	0.014	65°25'
Exp.					

b) contribution nucléaire et électronique au gradient de champ (axes de coordonnée uA

	x	y	z	xz
nucléaire	-0.365	-1.170	1.535	1.326
ectronique				
(2)	-0.240	-0.916	1.156	1.043
(3)	-0.250	-0.923	1.174	1.051
totale				
(2)	-0.125	-0.254	0.379	0.282
(3)	-0.114	-0.247	0.361	0.275

* voir note au dessous du tableau V 13

Tableau V 13 NC_2H_5 * $_D$ Couplage quadripolaire et gradient de champ: méthylène

a) couplage quadripolaire (axes du gradient de champ) MH_z

	χ_{XX}	χ_{YY}	χ_{ZZ}	η	Θ
(2)	0.230	-0.109	-0.122	0.056	espace
(3)	0.225	-0.104	-0.120	0.071	espace
Exp.					

b) contribution nucléaire et électronique au gradient de champ (axes des coo données) uA

	x	y	z	xy	xz	yz
ucléaire	-0.6860	-0.076	-0.761	-0.354	-0.434	10050
ctronique						
(2)	-0.527	-0.029	0.556	-0.296	-0.351	0.833
(3)	-0.532	-0.030	0.562	-0.292	-0.349	0.840
totale						
(2)	-0.158	-0.047	0.205	-0.059	-0.082	0.218
(3)	-0.155	-0.043	0.199	-0.060	-0.080	0.212

* Les coefficients des orbitales moléculaires ont été calculés par B. MUNSCH (50) pour la base 2 et fournis par H. BASCH (21) pour la base 3

TABLEAU V 14 = $NC_2H_5^*$ - COUPLAGE QUADRIPOLAIRE ET GRADIENT DE CHAMP SUR L'AZOTE - BASE 1 733/211
2 954/422(3,2)
3 1054/422(4,1)

a) couplage quadripolaire (axes du gradient de champ) - MH_z

	χ_{XX}	χ_{YY}	χ_{ZZ}	η	θ ($\widehat{xox'}$) dans plan xoz.	réf.
(1)	4.368	1.487	-5.856	0.492	29°11'	
(2)	3.356	1.021	-4.378	0.533	25°54'	
(3)	3.012	0.568	-3.580	0.683	25°50'	
Exp.	3.004	0.685	-3.689	0.629	25°25'	21

b) contribution nucléaire et électronique au gradient de champ - axes des coordonnées - uA

	x	y	z	xz
contr.. nucléaire	0.618	-0.286	-0.332	0.154
contr. électron.				
(1)	0.104	-0.680	0.576	-1.000
(2)	0.119	-0.556	0.437	-0.651
(3)	0.151	-0.436	0.285	-0.532
contribution totale				
(1)	0.514	0.394	-0.908	1.155
(2)	0.499	0.271	-0.770	0.806
(3)	0.467	0.151	-0.618	0.686

c) contribution des orbitales moléculaires individuelles au gradient de champ - axes des coordonnées - uA

		x	y	z	xz
8 contribue au doublet	(1)	0.247	-1.135	1.103	-1.977
	(2)	0.511	-1.286	0.776	-1.924
	(3)	0.524	-1.252	0.524	-1.874
12 fort coeff. en y_{N_1}	(1)	-0.869	-1.820	-0.951	0.001
	(2)	-1.098	2.272	-1.174	0.000
	(3)	-1.148	2.370	-1.148	0.000
6	(1)	0.611	-0.313	-0.298	0.098
	(2)	0.808	-0.424	-0.384	0.188
	(3)	0.786	-0.406	0.786	0.133
7	(1)	-0.166	-0.431	0.597	0.524
	(2)	-0.407	-0.567	0.973	0.490
	(3)	-0.369	-0.566	-0.369	0.535

d) contribution par couples d'atomes au gradient de champ - axe des coordonnées - uA

		x	y	z	xz
1 1	(1)	-0.460	-0.539	0.999	-1.202
	(2)	-0.370	-0.403	0.773	-0.878
	(3)	-0.401	-0.258	0.659	-0.799
21=31	(1)	0.054	0.074	-0.128	0.002
	(2)	0.020	0.102	-0.122	-0.011
	(3)	0.037	0.095	-0.132	0.010
22=33	(1)	0.234	-0.043	-0.191	-0.002
	(2)	0.252	-0.051	-0.201	-0.003
	(3)	0.261	-0.055	-0.206	-0.008
31	(1)	-0.080	-0.145	0.226	0.155
	(2)	-0.106	-0.185	0.292	0.194
	(3)	-0.100	0.181	0.280	0.194

e) contribution des orbitales atomiques monocentriques au gradient de champ - axes des coordonnées - uA

		x	y	z
$x_N x_N$				
	(1)	1.868	-0.934	-0.934
	(2)	2.277	-1.139	-1.139
	(3)	2.285	-1.142	-1.142
$y_N y_N$				
	(1)	-0.908	1.815	-0.908
	(2)	-1.128	2.256	-1.128
	(3)	-1.190	2.380	-1.190
$z_N z_N$				
	(1)	-1.421	-1.421	2.841
	(2)	-1.519	-1.519	3.039
	(3)	-1.496	-1.496	2.991

* : les coefficients des orbitales moléculaires ont été calculés par B. MUNSCH (50) pour la base 2 et fournis par H. BASCH (21) pour la base 3.

BIBLIOGRAPHIE

(1) SLICHTER C.P., Principles of Magnetic Resonance (Harper et Row N.Y., John Weatherhill , Inc. Tokyo) p.160.

(2) MESSIAH A., Tome II, Chapitre XIII, Mécanique Quantique, Dunod.

(3) ABRAGAM A., Les principes du magnétisme nucléaire, PUF (1961), p. 251.

(4) DAS T.P. et HAHN E.L., Solid State Physics, Suppl. I (1958).

(5) TOWNES C.H. et DAILEY B.P., J. Chem. Phys., 17, 782 (1949).

(6) ORVILLE-THOMAS W.J., Quaterley Review, 11, 162 (1957).

(7) a) GUIBE L. et LUCKEN E.A.C., Molecular Physics, 14, 73 (1968).
b) SCHEMPP E., D.J. BRAY, Phys. Lett., A-25, 414 (1965).

(8) BERTHIER G., L. PRAUD et J. SERRE, International Conférence on Quantum Aspects of Heterocyclic Compounds in Chemistry and Biochemistry, Jerusalem-Israël, Mars 31 - April 5, 1969.

(9) LUCKEN E.A.C., Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Acad. Press, Londres et N.Y. (1969).

(10) SCHEMPP E. et P.J. BRAY, J. Chem. Phys., 48, 2380 (1968).

(11) DAVIES D.W., MACKRO T W.C., Chem. Comm., 1226 (1967).

(12) BONACCORSI R., E. SCROCCO et J. TOMASI, J. Chem. Phys., 50, 2940 (1969).

(13) COTTON F.A. et C.B. HARRIS, Proc. Nat. Acad. Sciences, 56, 12 (1966).

(14) SCROCCO E., Adv. Chem. Phys., 5, 319 (1963).

(15) a) KOLKER H.J. et M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 36, 960 (1962);
b) LOWE J.T. et W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys., 41, 2153 (1964);
c) KERN C.W. et M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 42, 1062 (1965);
d) FLYGARE W.H., POCHAN J.M., KERLEY G.I., CAVES T., KARPLUS M., AUNG S., PITZER R et CHAN S.I., J. Chem. Phys., 45, 2793 (1966).

(16) ARRIGHINI G.P., C. GUIDOTTI, M. MAESTRO, R. MOCCIA, et O. SALVETTI, J. chem. Phys. 49, 2225 (1968).

(17) AUNG S., R.M. PITZER et S.I. CHAN, J. Chem. Phys., 49, 2071 (1968).

(18) HARRISON J.F., J. Chem. Phys., 48, 2379 (1968).

(19) O'KONSKI C.T. et TAE-KYU-HA, J. Chem. Phys., 49, 5354 (1968).

(20) PYYKKÖ P. et J.L. CALAIS, Research Report, Uppsala Sueden N° 160 (1966).

(21) BASCH H., M.B. ROBBIN, N.A. KUEBLER, C. BAKER et D.W. TURNER, J. Chem. Phys., 51,52,1969; b) ROBBIN M.B.,BASCH H.,N.A. KUEBLER,K.B. WIBERG,G.B. ELLISON, J. Chem. Phys. 51, 45, (1969)

(22) NEUMAN D. et J.W. MOSKOWITZ J. Chem. Phys. 49, 2056 (1968)

(23) BOYS S.F., Proc. Roy. Soc., A 200, 542 (1950).

(24) SHAVITT I., Methods in computational Physics, Academic Press, N.Y., (1963).

(25) LEVY B., Communication personnelle

(26) STANDART MATHEMATICAL TABLES, 16e Ed., SELBY, The Chemical Rubber CO., p.547 et 489.

(27) TABLES OF INTEGRALS AND OTHER MATHEMATICAL DATA, DWIGHT, 4e Ed., MAC MILLAN CO. New York.

(28) MARGENAU H. et G.M. MURPHY, The Mathematics of Physics and Chemistry, 2e Ed., Van Nostrand Co., Princeton, New Jersey, Toronto, London.

(29) DELTHEIL R., Compléments de Mathématiques Générales, Baillière et fils) III.

(30) HUO W.F., J. Chem. Phys., 43, 624 (1965).

(31) NESBET R.K., J. Chem. Phys., 40, 3619 (1964).

(32) NESBET R.K., J. Chem. Phys., 41, 100 (1964).

(33) MC LEAN A.D. et M. YOSHIMINE, J. Chem. Phys., 47, 3256 (1967).

(34) MATCHA R.L., J. Chem. Phys., 47, 4595, 5295 (1967); 48, 335 (1968)

(35) CADE P.E., K.D. SALES et A.C. WAHL, J. Chem. Phys., 44, 1973 (1966).

(36) CADE P.E., Bull. Am. Phys. Soc., 11, 11 (1966).

(37) CLEMENTI E., H. CLEMENTI et D.R. DAVIES, J. Chem. Phys., 46, 4725 (1967).

(38) HUZINAGA S., J. Chem. Phys., 42, 1293 (1965).

(39) MACKRODT W.C., A. WARDLEY, P.A. CURMUCK, N.L. OWEN et J. SHERIDAN, Chem. Comm. 692 (1966).

(40) LEHN J.M. et B. MUNSCH, Theoret. Chim. Acta, 12, 91 (1968).

(41) BAK B. et L. NYGAARD, cité en référence (11).

(42) PIERCE L. et V. DOBYNS, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2651 (1962).

(43) CLEMENTI E., J. Chem. Phys., 46, 4731 (1967).

(44) CLEMENTI E., J. Chem. Phys., 46, 4737 (1967).

(45) SORENSEN G.O., Mol. Spectroscopy, 22, 325 (1967).

(46) SASTRY K.V.L.N. et R.F. CURL, J. Chem. Phys., 41, 77 (1964);

(47) LIN C.C., Phys. Rev., 119, 1027 (1960).

(48) Mc LEAN A.D. et YOSCHIMINE M., Bull. Am. Phys. Soc., 13, 373 (1968).

(49) NARUMI H. et T. WATANABE, Bull. Am. Phys. Soc., 9, 11 (1964).

(50) LEHN J.M., B. MUNSCH, P. MILLIE,A. VEILLARD Th. Chim. Act. 13, 313, 1969

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

Strasbourg, le 22 septembre 1969
Le Président du Jury,

J. BYE

VU et Permis d'imprimer

Strasbourg, le 6 octobre 1969

LE DOYEN,

J.H.VIVIEN.